



**Filipe Daniel da Silva
Rodrigues**

**Células Solares Orgânicas do tipo “*Bulk
Heterojunction*”**



**Filipe Daniel da Silva
Rodrigues**

**Células Solares Orgânicas do tipo “*Bulk
Heterojuncion*”**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Eng. Física, realizada sob a orientação científica do Dr. Luíz Fernando Ribeiro Pereira, Professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

“A imaginação é mais importante que o conhecimento. Pois o conhecimento é limitado por tudo aquilo que conhecemos e compreendemos, enquanto a imaginação alberga todo o mundo e tudo aquilo que viremos a conhecer e compreender...”

Albert Einstein.

o júri

presidente

Prof. Dr. João de Lemos Pinto

Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof^a Dr^a Isabel Maria das Mercês Ferreira

Professora Auxiliar do Departamento de Ciência dos Materiais da Universidade Nova de Lisboa

Prof. Dr. Luiz Fernando Ribeiro Pereira

Prof. Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Doutor Luíz Pereira, ao Prof. Doutor Luís Rino Silva, à minha família, à minha namorada Sara e a todos os meus amigos...

Um profundo obrigado por todo o tempo dedicado, apoio, coragem e sabedoria que me inculcaram ao longo de todo este tempo...

palavras-chave

Mestrado, células solares orgânicas, heterojunção, *bulk*, MDMO-PPV, C₆₀, PCBM, polímeros conjugados.

resumo

Foram criadas células solares orgânicas do tipo *Bulk Heterojunction*, baseadas no polímero *poly[(2-methoxy-5-(3,7-dimethyl-octyloxy)-1,4-phenylene)vinylene]* (MDMO-PPV) como aceitador e com dois diferentes tipos de dadores, o C₆₀ e o *[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester* (PCBM). Ambas as estruturas dopadas com nanoestruturas de carbono se encontravam numa proporção em massa de 1:4. A caracterização opto-eléctrica revelou uma forte absorção na zona do visível, pelo que confirma a boa aplicabilidade destes materiais na construção deste tipo de dispositivos. Foram obtidos factores de forma na ordem dos 30% e eficiências que rondavam os 1.12%. Os valores de *open circuit voltage* e *short circuit current*, sob iluminação de uma lâmpada de Xe são da ordem de 763 mV e 3.92 mA, para uma área activa de 25 mm².

keywords

Bulk, heterojunction, solar cell, MDMO-PPV, C₆₀, PCBM, organic, conjugated polymers.

abstract

Bulk Heterojunction solar cells were created based on *poly[(2-methoxy-5-(3,7-dimethyl-octyloxy)-1,4-phenylene)vinylene]* (MDMO-PPV) as donor material and two different types of acceptors, C₆₀ and [6,6]-*phenyl-C61-butyric acid methyl ester* (PCBM). Both blends that included the carbon nanostructures were in 1:4 mass ratio. The electro-optical characterization revealed a strong absorption in the visible light spectra, which confirms the good choice of these materials for photovoltaic devices. A fill factor of nearly 30% was obtained and efficiencies of approximately 1.12%. The open circuit voltage and short circuit current under a Xe lamp illumination are around 763mV and 3.92mA, for a 25mm² active area.

Índice

1. Objectivos.....	3
2. Introdução	5
3. Células Solares Orgânicas.....	7
3.1. Princípios de funcionamento	7
3.1.1. Bandas de energia em semicondutores orgânicos	7
3.1.2. Junção Metal-Semicondutor.....	8
3.1.3. Absorção de fótons e criação de excitações.....	11
3.2. Estruturas existentes	12
3.3. Caracterização básica de um dispositivo fotovoltaico.....	15
3.3.1. Condições Padrão	15
3.3.2. Características de um dispositivo fotovoltaico (V_{OC} , J_{SC} , FF , η)	16
3.3.3. Fotocondutividade	18
3.3.4. Circuito equivalente de uma célula solar.....	19
3.4. Técnicas usuais de deposição das camadas orgânicas	22
3.4.1. Evaporação térmica.....	22
3.4.2. Wet processing	23
4. Trabalho experimental	25
4.1. Preparação / Limpeza de substratos.....	25
4.2. Fabrico dos dispositivos	25
4.3. Ajuste dos dados experimentais	28
4.4. Resultados e discussão	29
4.4.1. ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/LiF/Al	29
4.4.2. ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/LiF/Al	33
4.4.3. ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:C ₆₀ /LiF/Al.....	38
5. Conclusões e trabalho futuro	45
6. Referências	47

1. Objectivos

O presente trabalho teve como principal objectivo o fabrico e caracterização física (cálculo de factor de forma, eficiência, V_{OC} (open circuit voltage), J_{SC} (densidade de corrente de curto-circuito), fotocondutividade) de dispositivos fotovoltaicos do tipo *Bulk Heterojunction* incorporando materiais semicondutores orgânicos dopados com diferentes nanoestruturas de carbono, bem como a compreensão de alguns princípios físicos e limitações inerentes aos processos de fabrico, aos próprios materiais e aos dispositivos.

Numa primeira fase, foram desenvolvidas competências de processamento dos materiais, nomeadamente por *spin coating* e evaporação térmica, de forma a ser possível criar dispositivos que sejam reproduzíveis. Desta forma foi possível dar seguimento ao fabrico de vários dispositivos que foram, posteriormente, caracterizados óptica e electricamente. Este trabalho experimental teve essencialmente como objectivo a aquisição de competências num domínio ainda muito restrito em Portugal (células solares orgânicas), mas que já começa a despertar muito interesse do ponto de vista industrial para aplicações muito específicas em determinados nichos de mercado.

Dos resultados ora obtidos foi possível obter dispositivos, cujas eficiências se apresentam dentro dos resultados genéricos da literatura e adquirir competências que para além do desenvolvimento dos dispositivos permitam a interpretação do comportamento dos mesmos, servindo assim como uma mais-valia para desenvolvimentos futuros. Os resultados obtidos com este trabalho servem de base a projectos que agora se encontram na fase de estruturação, dando assim um impulso em áreas cuja aplicação é muito específica.

2. Introdução

Nos últimos anos tem crescido acentuadamente o interesse no campo da chamada “electrónica de plástico”. Uma área de particular importância é a dos fotovoltaicos orgânicos. Estes oferecem a possibilidade do fabrico de células solares com grandes dimensões a baixo custo, através de processos de deposição mais simples como o *screen printing*, *inkjet printing* ou a tecnologia *roll-to-roll* [1,2], usando temperaturas mais baixas (cerca de 20°C – 200°C) comparativamente às inorgânicas. Estes dispositivos oferecem também vários aspectos / características de grande interesse, tanto por parte da investigação como da indústria, tais como: baixos preços dos dispositivos, flexibilidade, semi-transparência e menores espessuras. Além destas características, os materiais orgânicos possuem um baixo peso específico e, dada a sua flexibilidade, possibilita facilmente a integração de módulos em diversas superfícies, desde janelas de vidro a têxteis e roupas.

Os primeiros dispositivos fotovoltaicos criados, com base polimérica, foram obtidos com polímeros conjugados condutores por lacunas (usualmente *polyacetylene*), e eram bastante simples, consistindo numa camada absorvora compreendida entre dois eléctrodos. As suas eficiências eram bastante desencorajadoras (tipicamente inferior a 10⁻¹ %) [3]. Contudo foi considerável o progresso verificado, a partir da utilização de diferentes classes de polímeros conjugados dadores de electrões tais como *polythiophenes* (PT), *polyphenylenevinylenes* (PPV) e seus derivados. Misturando-os com aceitadores de electrões adequados [4], dispositivos fotovoltaicos baseados neste tipo de nanoestruturas, demonstraram eficiências de conversão da energia solar na ordem de 1% [5]. Por conseguinte, as propriedades fotovoltaicas destes polímeros conjugados / nanoestrutura têm sido vastamente investigadas [6]. A evolução da compreensão da física envolvida nestes dispositivos fotovoltaicos bem como o aumento da sua complexidade, melhoria nas técnicas de deposição e capacidade de síntese de novos materiais poliméricos, levou a um aumento das eficiências para máximos de cerca de 5% em algumas situações laboratoriais [7] dando lugar a um novo interesse.

Outra alternativa aos fotovoltaicos inorgânicos é as células solares electroquímicas que usam dióxido de titânio (TiO₂) em conjugação com um corante orgânico e um electrólito [8]. Estes dispositivos já excedem os 6% de eficiência [9] e apesar do seu grande impacto científico, a fraca reprodutibilidade dos resultados laboratoriais deixa antever um longo percurso até à sua possível integração industrial.

3. Células Solares Orgânicas

3.1. Princípios de funcionamento

3.1.1. Bandas de energia em semicondutores orgânicos

A estrutura electrónica de todos os semicondutores poliméricos conjugados é precisamente baseada em electrões conjugados π . Um sistema orgânico conjugado é constituído por ligações carbono-carbono alternadamente simples e duplas. As ligações simples são conhecidas por ligações σ e estão associadas a electrões localizados, enquanto as ligações duplas contêm uma ligação σ e uma ligação π , como se pode ver na Figura 1a onde, para ilustração, se mostra o sistema π deslocalizado de uma molécula de benzeno. Os electrões π têm maior mobilidade do que os σ , pelo que se podem deslocar de um átomo para o outro devido à sobreposição das suas orbitais. Esta conjugação pode-se estender a toda a molécula como ilustrado na Figura 1b

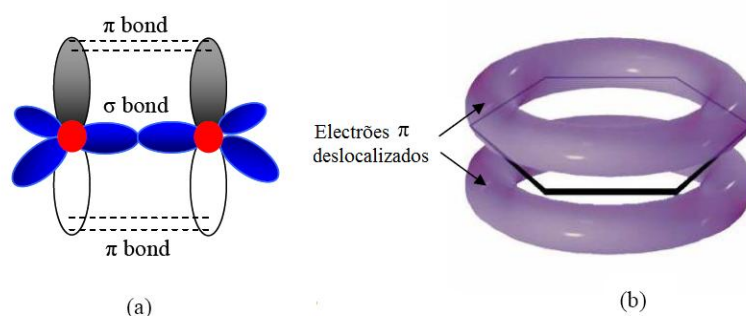


Figura 1: Esquemas de (a) uma dupla ligação de átomos de carbono sp^2 hibridizada que consiste numa ligação σ e outra π , e (b) um sistema π deslocalizado de uma molécula de benzeno (para ilustração).

Usualmente, a orbital molecular de mais alta energia ocupada (*HOMO*) e a de mais baixa energia não ocupada (*LUMO*) nos semicondutores orgânicos são orbitais π . Assim, o nível *HOMO* corresponde às orbitais ligantes π e o nível *LUMO* às orbitais anti-ligantes π^* (que têm maior energia). Quando se formam filmes finos, as moléculas sobrepõem-se com as suas orbitais π estendidas. Como resultado desta sobreposição de orbitais entre moléculas vizinhas, pode ocorrer troca electrónica intermolecular dentro dos níveis *HOMO* ou *LUMO*. Contudo, devido à fraca sobreposição das orbitais π entre as moléculas devido às ligações fracas de *Van der Waals*, esta troca é de tal forma fraca que os electrões estão “mais” localizados em moléculas individuais e, contrariamente ao caso dos semicondutores inorgânicos, não existem realmente electrões livres. Todavia considera-se que os níveis *HOMO* e *LUMO* são, respectivamente, os equivalentes nos semicondutores orgânicos às bandas de valência e condução dos semicondutores inorgânicos.

De uma forma semelhante ao desdobramento nas bandas dos semicondutores inorgânicos, as interações intermoleculares nos sólidos moleculares com sistemas π conjugados, levam também a desdobramentos nos níveis *HOMO* e *LUMO* e à formação de bandas estreitas (intervalos energéticos). A diferença de energia entre os níveis *HOMO* e *LUMO*, que pode variar entre 1 eV e 4 eV, é vista como um hiato de energia, correspondendo sensivelmente à mais baixa energia

requerida para gerar um estado excitado. O valor do hiato geralmente decresce com o aumento da deslocalização, uma vez que o sistema π electrónico aumenta. Por exemplo, o hiato de compostos orgânicos policíclicos diminui com o aumento do número de anéis de benzeno.

Este sistema de orbitais π deslocalizadas é o que confere às moléculas orgânicas todas as suas propriedades electrónicas essenciais, tais como, a absorção e emissão de luz e a geração de cargas e respectivo transporte. Na Figura 2 encontram-se alguns exemplos de moléculas com as referidas características.

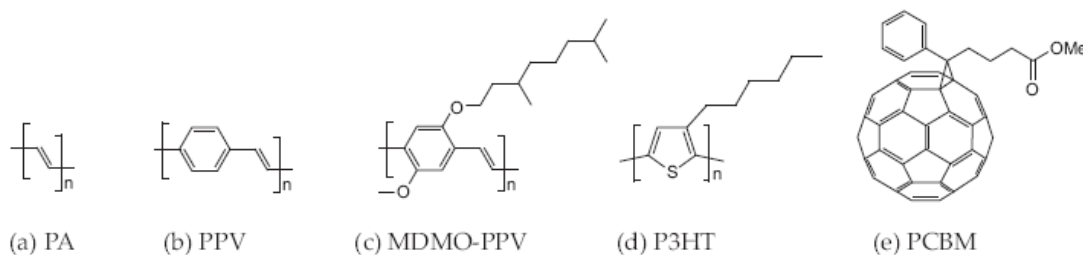


Figura 2: Estrutura química de algumas moléculas orgânicas com orbitais deslocalizadas: *poly(acetylene)* PA, *poly(para-phenylene-vinylene)* PPV, um derivado do PPV (MDMO-PPV), *poly(3-hexyl thiophene)* P3HT, um derivado do C_{60} [10].

3.1.2. Junção Metal-Semicondutor

Quando um metal e um semicondutor entram em contacto forma-se uma barreira na junção. Essa barreira é responsável pelo controlo da condução de corrente e pela capacidade. Na Figura 3, está representada esquematicamente uma junção metal-semicondutor do tipo *n*, onde a função trabalho do metal é superior à função trabalho do semicondutor. Ao juntarmos os dois materiais, os níveis de Fermi vão-se alinhando à medida que o equilíbrio é atingido. Uma vez que o nível de Fermi do semicondutor é superior ao do metal, os electrões vão passar do primeiro para o segundo já que têm disponíveis níveis de energia inferiores. Isto torna o semicondutor com menor densidade de níveis *n* junto à interface, obrigando ao encurvamento das bandas de energia (*band bending*), que se reflecte num afastamento da banda de condução em relação ao nível de Fermi. Forma-se uma zona de depleção no semicondutor (no metal é aproximadamente nula) e surge uma barreira rectificadora também chamada barreira *Schottky*.

Se for aplicada uma tensão em regime directo (*forward bias*), a barreira e a zona de depleção diminuem facilitando a passagem de electrões do semicondutor para o metal. Caso seja aplicado uma tensão em regime inverso (*reverse bias*), a zona de depleção e a barreira aumentam, impedindo que os electrões passem para o metal.

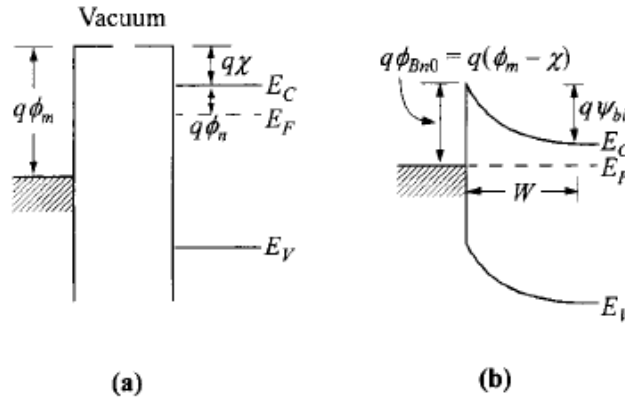


Figura 3: Junção metal-semicondutor, antes de contacto (a) e depois de contacto (b) [11]. $q\phi_m$ e $q(\phi_n + \chi)$ são respectivamente as energias de ionização do metal e semicondutor, sendo $q\chi$ a afinidade electrónica. $q\phi_{Bm0}$ é a altura da barreira de potencial do lado do metal, $q\psi_{bi}$ é a altura da barreira de potencial do lado do semicondutor, W é a largura da zona de depleção, E_C é a energia do primeiro nível desocupado na banda de condução, E_V é o último nível ocupado na banda de valência e E_F a energia de Fermi.

No caso de uma junção metal-semicondutor em que a função de trabalho do metal é inferior à do semicondutor, como o nível de Fermi do semicondutor se encontra abaixo do nível de Fermi do metal, há electrões que vão passar do metal para o semicondutor provocando uma acumulação de carga. O semicondutor junto à junção aumenta a densidade de estados tipo n e as bandas dobram, aproximando-se a banda de condução do nível de Fermi, resultando numa junção ohmica. Uma análise semelhante pode ser feita para o caso da junção metal-semicondutor tipo p.

Numa junção rectificadora (junção Schottky) a dependência da corrente com o potencial aplicado é dada pela seguinte equação [11]:

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

onde J é a densidade de corrente ($J = I/A$ sendo A a área activa do dispositivo), q a carga do electrão, V o potencial aplicado, k a constante de Boltzmann, T a temperatura e n o factor de idealidade que determina o maior ou menor afastamento do modelo teórico consoante se afasta ou aproxima da unidade. J_0 é a corrente de saturação que pode ser obtida aplicando quer o modelo termiónico quer o modelo de difusão [12]. Numa situação simples (e que é aplicada na generalidade das junções ideais com bastante precisão), considera-se o modelo termiónico onde J_0 é constante. Considerando a existência de uma resistência em série que baixa o valor do potencial aplicado para $V' = V - JAR_s$, a equação anterior pode ser escrita como [11]:

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - JAR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV'}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (2)$$

Abaixo de certos valores (relativamente reduzidos) do potencial aplicado em polarização directa, verifica-se que existe uma dependência linear da corrente eléctrica com o potencial aplicado. Matematicamente esta dependência é traduzida pela existência de uma resistência em paralelo e é dada pela equação seguinte [11]:

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV'}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{V'}{R_p} \quad (3)$$

que é tradicionalmente a equação usada para descrever completamente o processo eléctrico nas barreiras Schottky.

Para se compreender o comportamento rectificador de um dispositivo semiconductor intrínseco em condições *dark* (na ausência de iluminação), um modelo relevante é o *MIM* (metal-isolador-metal) [12]

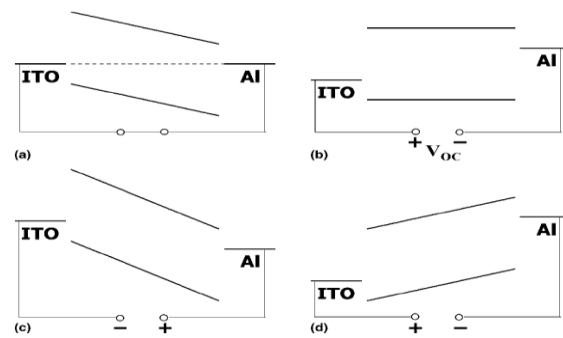


Figura 4: Esquema de um *MIM* em circuito fechado (a), em *open circuit* (b), *reverse bias* (c) e *forward bias* maior do que V_{OC} (d) [13].

Na Figura 4, um semiconductor encontra-se entre dois eléctrodos com diferentes funções de trabalho sendo um deles o *ITO* (*Indium Tin Oxide*) que é um *TCO* (*Transparent Conducting Oxide*) regularmente utilizado e o outro o alumínio. Estão representados genericamente os níveis *HOMO* e *LUMO*. Os metais estão representados pelos seus níveis de Fermi.

Na Figura 4 (a) o dispositivo encontra-se em condições de curto-circuito (sem tensão aplicada), logo não há corrente em condições *dark* e o campo eléctrico interno resultante da diferença de funções de trabalho dos materiais está uniformemente distribuído pelo dispositivo. Quando iluminado, os portadores de carga separam-se e são levados pelo campo eléctrico para os respectivos eléctrodos. Os electrões deslocam-se para o metal com menor função de trabalho e as lacunas para o eléctrodo oposto. Nestas condições o dispositivo funciona como uma célula solar.

Na Figura 4 (b), o esquema demonstra as condições em que o circuito está aberto, também denominado "*flat band condition*". Uma tensão em circuito aberto V_{OC} é aplicada no sistema, que corresponde, neste caso à diferença das funções de trabalho dos metais e equilibra o campo interno. Uma vez que não há uma força que extraia os portadores de carga, a corrente é nula.

Na Figura 4 (c), o esquema representa a situação em que é aplicado um potencial em regime inverso e flui apenas uma pequena corrente J_0 na escuridão. Quando iluminado, os portadores de carga gerados, e, devido ao forte campo eléctrico, movimentam-se em direcção aos respectivos eléctrodos, funcionando assim o dispositivo como um fotodetector. Se for aplicada uma tensão em regime directo, superior a V_{OC} (caso da Figura 4 (c)), os contactos conseguem injectar eficientemente cargas no semiconductor e, caso estes se recombinem radiativamente, o dispositivo funciona como um *LED (Light Emitting Diode)*. O comportamento de diodo assimétrico resulta basicamente da diferença de injeção de cargas pelos metais nos níveis *HOMO* e *LUMO*, que depende exponencialmente da barreira de energia entre eles [14].

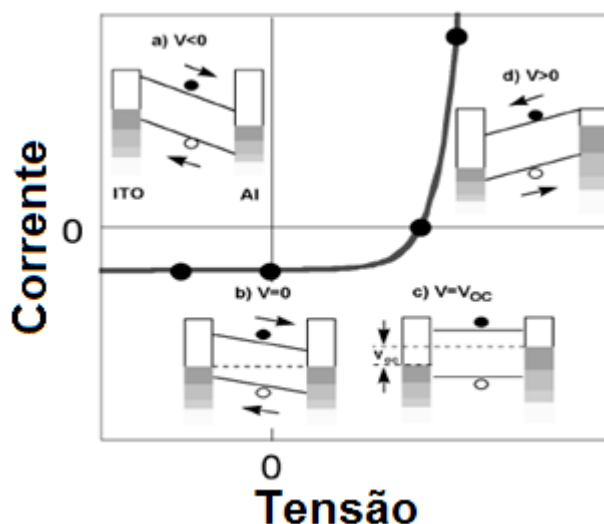


Figura 5: Modelo simples que relaciona uma curva *I-V* com o diagrama de níveis de energia [15].

Na Figura 5 podemos ver esquematizado um diagrama que relaciona a característica *I-V* (explicado na secção 3.3.2) de uma célula solar, com o diagrama de níveis de energia quando sujeitos a diferentes regimes de tensão referidos na Figura 4.

3.1.3. Absorção de fótons e criação de excitações

O processo de conversão de luz em corrente eléctrica nas células fotovoltaicas orgânicas consiste em três passos consecutivos. Primeiramente dá-se a absorção de um fóton excitando um electrão, o que origina um excitação (par electrão-lacuna). Seguidamente dá-se a difusão do mesmo

até à zona onde ocorre a separação de carga e, por fim, dá-se o transporte da mesma até ao cátodo (electrões) e ao ânodo (lacunas).

A energia potencial de um par electrão-lacuna, quando separados, é equivalente à diferença dos quasi-níveis de Fermi, isto é, corresponde à diferença dos potenciais electroquímicos [12]. Quanto maior for a duração de tempo em que os quasi-níveis de Fermi estão desdobrados durante o transporte de carga na interface dos contactos, maior será a fotovoltagem. Apesar de para contactos ohmicos ideais não se esperarem perdas, desvios dos níveis de energia ou o encurvamento das bandas nos contactos não ideais pode levar a uma diminuição da fotovoltagem.

A corrente eléctrica que uma célula solar fotovoltaica produz, corresponde ao número de cargas que são capturadas nos eléctrodos. Este número depende da fracção de fotões absorvidos (η_{abs}), da fracção de pares electrão-lacuna que são dissociados (η_{diss}) e, finalmente, da fracção de cargas separadas que atingem os eléctrodos (η_{out}), determinando a eficiência da fotocorrente total (η_j).

$$\eta_j = \eta_{abs} \times \eta_{diss} \times \eta_{out} \quad (4)$$

A fracção de fotões absorvidos é uma função do espectro de absorção, do coeficiente de absorção, da espessura da camada absorvente e das múltiplas reflexões (por exemplo nos eléctrodos metálicos). Por outro lado, a fracção de pares electrão-lacuna dissociados depende se os mesmos se difundem para uma zona onde a dissociação ocorre e da probabilidade de ocorrência da mesma [16].

Para chegarem aos eléctrodos, os portadores de carga necessitam de algo que os mova para os mesmos, o que geralmente se traduz num gradiente de potencial electroquímico dos electrões e lacunas. Existem duas forças que contribuem para o deslocamento dos excitações: os campos eléctricos internos e os gradientes de concentração dos portadores de carga das duas espécies - o primeiro originando uma corrente de deriva e o segundo uma corrente por difusão. Para se determinar detalhadamente qual das correntes domina, é necessário conhecer as concentrações dos portadores de carga em toda a profundidade do filme. Normalmente para filmes de espessura inferior a 100 nm o que domina é a corrente de deriva, enquanto que para dispositivos mais espessos domina a corrente por difusão [13].

3.2. Estruturas existentes

Um dispositivo fotovoltaico orgânico, como aqueles que foram fabricados neste trabalho, consiste num eléctrodo transparente TCO como, por exemplo, o ITO, depositado sobre um substrato como o vidro ou uma folha de PET (no caso de células flexíveis), que funciona como ânodo. Sobre esse eléctrodo é depositada uma camada de Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), usualmente chamada de PEDOT:PSS. Esta é uma camada injectora de lacunas e diminui a função trabalho do ITO para cerca de -5eV [17] e é também praticamente

transparente. Em seguida é depositada a camada activa, sobre a qual é depositada uma fina camada de LiF , que ajuda a diminuir a barreira de potencial entre a camada activa e o cátodo [18-20]. Por fim é depositado o segundo eléctrodo, (cátodo) tipicamente de alumínio.

Um dos factores que determina a maior ou menor complexidade de um dispositivo é o número de camadas orgânicas que constituem a sua camada activa. Assim, o dispositivo mais simples que se poderá fazer, consiste numa única camada de um semiconductor orgânico compreendida entre os dois eléctrodos com diferentes funções trabalho. Estes dispositivos apresentam baixas eficiências, pelo que para se obter um melhoramento destas, uma das soluções encontradas foi aumentar o número de camadas e/ou alterar a morfologia das mesmas. Assim podemos obter dispositivos que consistem em dois materiais, um com características dadoras e outro com características aceitadoras, do tipo *Bilayer heterojunction*, *Bulk heterojunction*, *Diffuse bilayer heterojunction* [21], *Heterojunction tandem cells*, entre outros [21]. Das estruturas referidas, a que se abordou neste trabalho, por permitir maiores valores de eficiências, reprodutibilidade e interesse industrial, é a do tipo *Bulk heterojunction*.

Uma estrutura do tipo *Bulk heterojunction* consiste numa mistura entre os componentes dador e aceitador numa camada relativamente volumosa, de modo a maximizar a área de interface dador-aceitador, possibilitando que esta se encontre a uma distância menor do que a distância de difusão dos excitões (ver Figura 6).

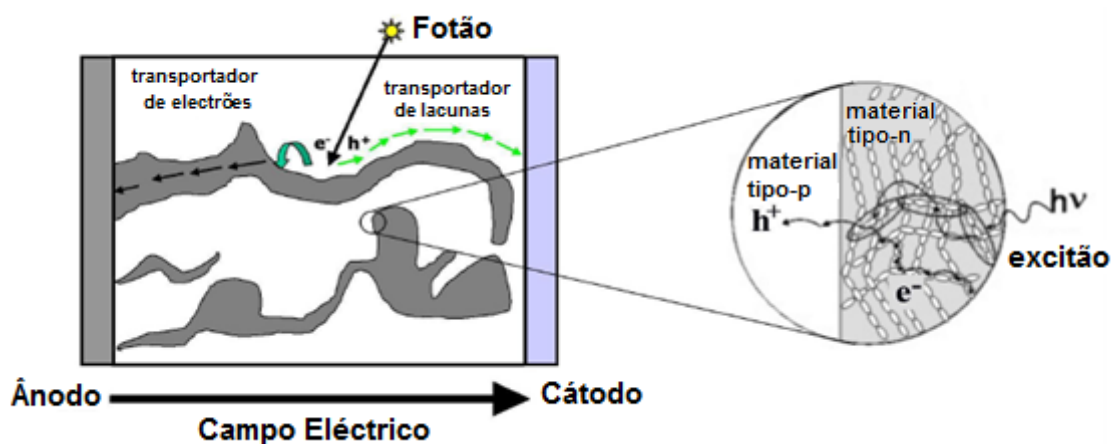


Figura 6: Esquema dos agregados moleculares formando um caminho contínuo para o transporte dos correspondentes portadores livres numa estrutura do tipo *Bulk Heterojunction* [21].

Esta ideia de estrutura minimiza tanto a recombinação dos excitões como o impacto das baixas mobilidades características dos materiais orgânicos, levando frequentemente a uma relação linear entre a fotocorrente e a intensidade da luz [9,22,23] ou ligeiramente sublinear [24,25]. Após a dissociação, os portadores deslocam-se até aos eléctrodos através de uma rede interpenetrante de fases dadora e aceitadora (ver Figura 7), pelo que as características da nanomorfologia se tornam um aspecto relevante.

Na realidade, e após a exposição à luz, o primeiro efeito é a transferência de electrões fotoinduzida entre o polímero semiconductor e as nanoestruturas originando uma situação de separação de carga. Esta transferência eletrónica fotoinduzida aumenta a fotogeração de portadores livres quando comparada com o que se observa nos materiais puros e isolados em que a formação de pares electrão – lacuna ligados (excitões) é geralmente favorecida. Combinando um material tipo *p* (dador de electrões) com outro tipo *n* (aceitador de electrões) na mesma camada activa deve ter-se em atenção que os excitões criados em cada material devem difundir-se para a interface de forma a permitir a separação de carga. Devido ao seu baixo tempo de vida, e baixas mobilidades, o comprimento de difusão dos excitões em semicondutores orgânicos é limitado a apenas cerca de 10 nm. Isto impõe uma importante condição para a geração eficiente de carga, que é o facto de, algures na camada activa, a interface deve ser da ordem do comprimento de difusão. Apesar dos tradicionais altos coeficientes de absorção, (superiores a 10^5 cm^{-1}) uma dupla camada de cerca de 20 nm de um dador e um aceitador, não será suficientemente densa do ponto de vista óptico de forma a evitar que os fotões a atravessem livremente. A solução para o problema é precisamente “misturar” ambos os tipos de materiais na mesma camada. Na verdade, misturando ambos os materiais numa única camada e considerando a tendência intrínseca dos polímeros para, na separação de fases, o fazerem à escala nanométrica, várias junções no *bulk* podem ser criadas de forma a assegurar a dissociação dos excitões fotogerados independentemente da espessura da camada. Naturalmente que para uma maior eficácia, continua a ser necessário um *offset* em energia entre os níveis dador e aceitador. A eficiente captura de carga nos eletrodos é então possível através da escolha adequada dos electrodos (uma das funções de trabalho deve ser próxima do nível *LUMO* do aceitador e a outra do nível *HOMO* do dador). Tal como nos dispositivos bi-camada, o hiato efectivo dado pela diferença entre os níveis *HOMO* e *LUMO* do dador e aceitador respectivamente, devem corresponder ao valor máximo do V_{OC} possível. Finalmente, o polímero que actua como dador, serve igualmente de matriz para a estrutura do dispositivo.

Para materiais processados em solventes, a morfologia final do filme depende do solvente usado [26-28], assim como do seu tempo de evaporação [29,30]. No caso de moléculas evaporadas termicamente, a morfologia final depende da taxa de evaporação e da temperatura do substrato e, no caso de polímeros depositados por *spin coating*, depende e muito, dos parâmetros de deposição dos solventes e da concentração das soluções [31,32]. Os principais processos afectados pela morfologia, no caso deste tipo de estrutura, são: a difusão dos excitões, a sua subsequente dissociação e o transporte dos portadores até aos respectivos eléctrodos.

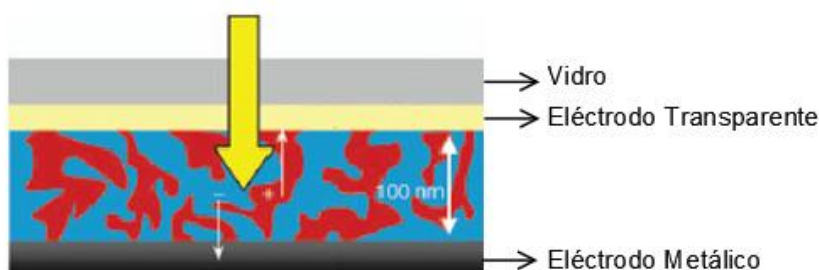


Figura 7: Representação esquemática de uma célula solar do tipo *Bulk Heterojunction*, mostrando a separação de fase entre doador (vermelho) e aceitador (azul).

Na Figura 8 podemos ver um esquema de uma estrutura do tipo *Bulk Heterojunction*, onde se podem observar os níveis de energia *HOMO* e *LUMO* do aceitador (A) e do doador (D) misturados ao longo de todo o filme, em condições de curto-circuito. Para efeitos representativos os eléctrodos são de *ITO* e alumínio.

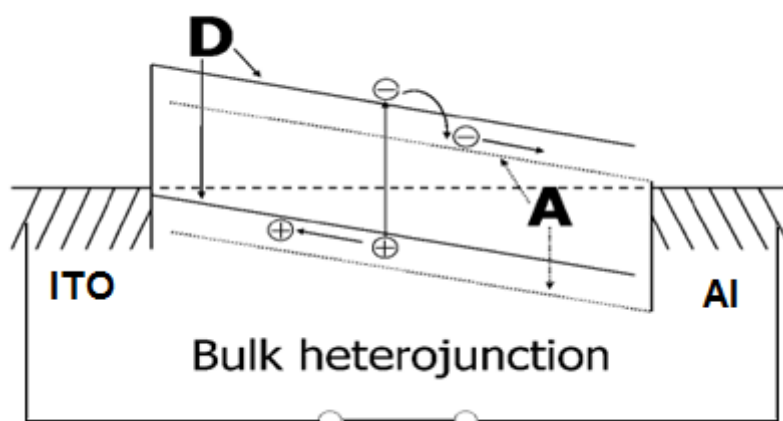


Figura 8: Esquema das bandas de energia de uma célula solar do tipo *Bulk Heterojunction*. O doador (D) e o aceitador (A) estão misturados ao longo de todo o filme [13].

Patamares de eficiências na ordem dos 4.9% [33] já foram atingidos, em dispositivos baseados em estruturas deste tipo.

3.3. Caracterização básica de um dispositivo fotovoltaico

3.3.1. Condições Padrão

Para facilitar a comparação entre dispositivos fotovoltaicos foram criadas condições de teste padronizadas. Estas condições de teste são baseadas numa distribuição espectral, reflectindo o espectro de emissão do Sol medido num dia de céu limpo, com uma intensidade de radiação de 1000 W/m^2 , medida numa superfície plana com um ângulo de incidência de 48.2° . Este espectro

tem também em conta um modelo de atmosfera que contém concentrações específicas de, por exemplo, vapor de água, dióxido de carbono e aerossóis, e é referido como espectro “*Air Mass 1.5 Global*” (AM1.5G, IEC 904-3), pois tem em conta, para além da componente directa da radiação, a componente difusa. Este espectro encontra-se representado na Figura 9. Estas condições de teste padrão têm em conta uma temperatura de 25°C.

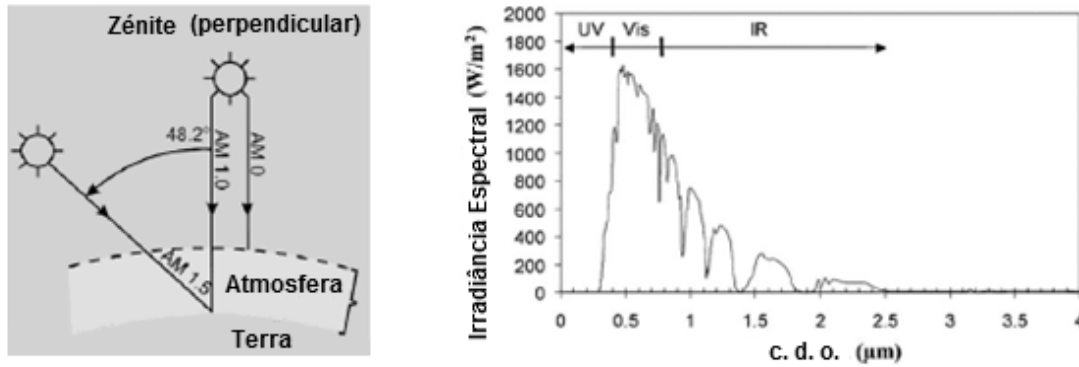


Figura 9: À esquerda, definição de AM0, AM1.0 e AM1.5. À direita o espectro AM1.5 [34].

3.3.2. Características de um dispositivo fotovoltaico (V_{OC} , J_{SC} , FF , η)

A determinação de parâmetros característicos de uma célula solar como o factor de forma (FF), densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), tensão de circuito aberto (V_{OC}) e eficiência de conversão de luz em corrente eléctrica (η), é obtida através da aquisição da curva densidade de corrente - tensão (J - V) do dispositivo, sob condições de iluminação e *dark*. Esta curva, assim como os parâmetros referidos, encontram-se representados na Figura 10.

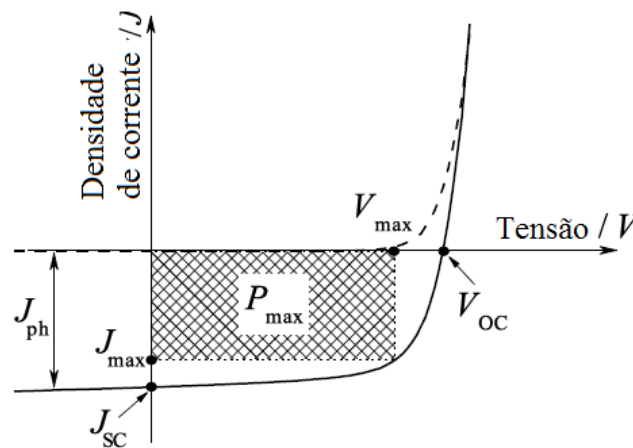


Figura 10: Curva J - V típica de uma célula solar. Linha a tracejado: sem iluminação; Linha a cheio: quando iluminada; J_{ph} representa o valor da densidade de fotocorrente, J_{SC} representa a densidade de corrente de curto-circuito e V_{OC} a tensão de circuito aberto. A potência máxima produzida pela célula é dada por $J_{max} \times V_{max}$ [10].

Na escuridão (condições *dark*) quase não há fluxo de corrente, até que os contactos começam a injectar cargas, quando aplicada uma tensão em regime directo superior a V_{OC} (valor de tensão em circuito aberto, que será explicada mais adiante).

Quando em condições de iluminação, a corrente flui no sentido contrário à corrente injectada. No ponto em que a tensão aplicada é nula ($V=0$), vemos o máximo da fotocorrente gerada fluir em condições de curto-circuito. Ao aplicarmos uma tensão externa que contrarie o campo eléctrico que se forma na zona de depleção, a fotocorrente gerada é “contra-balançada” e não flui qualquer corrente (características já referidas como *flat band condition*). Esse valor de tensão é denominado por tensão de circuito aberto (V_{OC}). Para valores de tensão compreendidos entre os referidos anteriormente (no quarto “quadrante” da curva I - V), o dispositivo gera potência eléctrica, isto é, uma densidade de corrente multiplicada por um potencial. Ao ponto onde a célula produz o máximo de potência eléctrica, dá-se o nome de ponto de potência máxima (*MPP - maximum power point*). Este ponto torna-se relevante no cálculo do factor de forma (FF), parâmetro dado pela equação (5) e que se traduz na fracção de portadores de carga fotogerados que chegam aos eléctrodos, em relação ao número de excitações fotogerados, descrevendo assim a qualidade de uma célula solar.

$$FF = \frac{V_{MPP} \times J_{MPP}}{V_{OC} \times J_{SC}} \quad (5)$$

Onde V_{MPP} e J_{MPP} (na Figura 10 representados por V_{max} e J_{max}) são, respectivamente, os valores de tensão e densidade de corrente correspondentes ao referido ponto onde se dá o máximo de potência produzida pela célula; V_{OC} e J_{SC} são, respectivamente, a tensão de circuito aberto e a densidade de corrente de curto-circuito.

Para se determinar a eficiência de conversão de potência (η), é necessário comparar a potência eléctrica máxima produzida pela célula com a potência incidente na mesma. Essa relação é dada pela equação (6):

$$\eta_{POWER} = \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} = \frac{AJ_{MPP}V_{MPP}}{P_{IN}} = \frac{AJ_{SC}V_{OC}FF}{P_{IN}} \quad (6)$$

Onde A é a área activa da célula, P_{OUT} é a potência eléctrica produzida pela célula e P_{IN} é a potência da radiação (luz) que incide na célula.

Para a caracterização das células solares fabricadas, e na ausência de um simulador solar, foi usada uma lâmpada de Xe (potência eléctrica 150 W) e uma lâmpada incandescente de tungsténio (potência eléctrica 40W). A fim de simultaneamente manter a célula a uma temperatura estável (tipicamente a ambiente) e ser possível medir o efeito da incidência da radiação, as células foram colocadas a uma distância, obtida em função da fonte de radiação e da verificação cumulativa dos pressupostos indicados. A potência óptica incidente foi então medida com um

fotodetector calibrado. A fim de se tentar reproduzir as condições solares, foi efectuada uma correção no cálculo do valor da eficiência. Os espectros das fontes de irradiação estão apresentados na figura seguinte, onde igualmente se mostra, para comparação, o espectro solar típico.

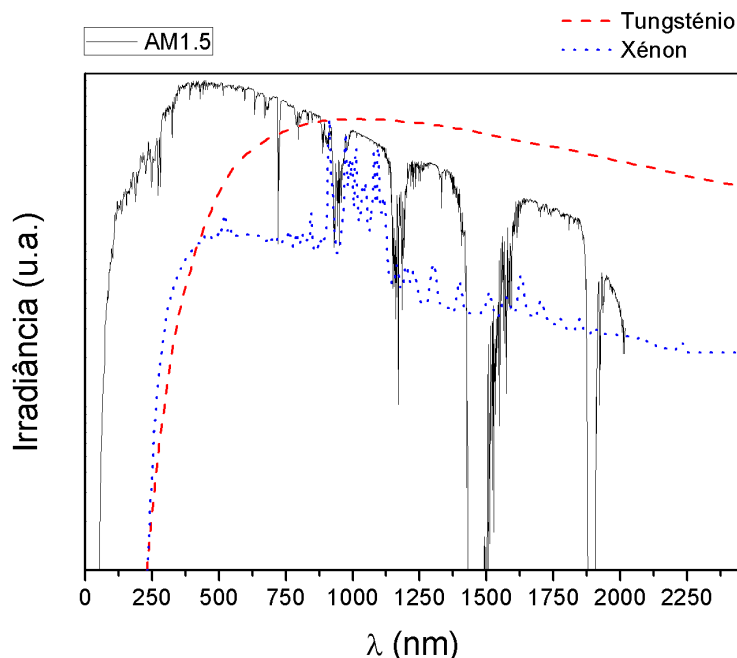


Figura 11: Espectros de emissão (escala logarítmica) da lâmpada de tungsténio e da lâmpada de xénon. Para comparação, é mostrado o espectro solar em condições AM1.5. Os gráficos não estão na mesma escala de intensidades.

De notar que, apesar da grande proximidade na forma espectral, existem pequenas diferenças entre as duas fontes de irradiação usadas bem como relativamente ao espectro solar. Estas pequenas diferenças, por um lado, não permitem que a eficiência calculada seja em condições AM1.5 e por outro lado implica algum cuidado na análise comparativa directa entre as eficiências obtidas.

3.3.3. Fotocondutividade

Examinando a fotocorrente gerada por comprimento de onda em função da intensidade da luz incidente, também por comprimento de onda, é possível determinar a curva espectral correspondente à absorção de luz e subsequente geração de corrente eléctrica, discriminada por comprimento de onda. A importância do conhecimento do espectro de fotocondutividade traduz-se na capacidade de avaliar a eficiência opto-eléctrica de uma determinada camada activa para uma célula solar, ou seja, permite, por comparação com o espectro solar (Figura 9, página 16), aferir da viabilidade dessa mesma camada activa na região do máximo da iluminação solar.

O esquema usado para a obtenção dos espectros de fotocondutividade encontra-se representado na figura seguinte:

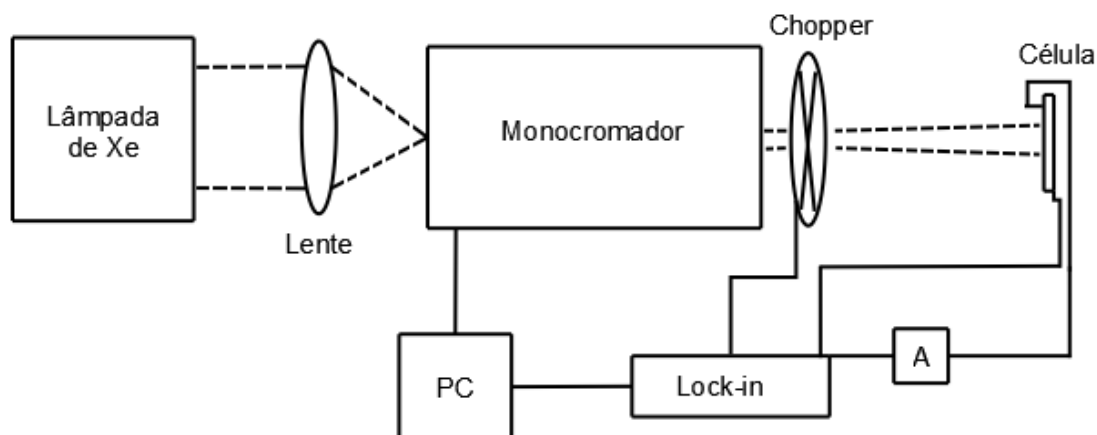


Figura 12: Esquema representativo da montagem do sistema de aquisição do espectro de fotocondutividade usado.

O feixe de luz produzido por uma lâmpada de Xe de 150W é focado por uma lente no monocromador. À saída deste, encontra-se um *chopper* que transforma o feixe de luz, inicialmente contínuo, num feixe de luz pulsado, incidindo em toda a área activa da célula que se encontra ligada ao amplificador Lock-In com baixa frequência de pulso (15 Hz), a fim de se evitar efeitos de *trap / detrapping* dos portadores. A frequência do *chopper* determina ao Lock-In qual a frequência do filtro em que deve adquirir o sinal, permitindo assim que fotocorrentes (por comprimento de onda) tão pequenas quanto alguns nano-Ampères sejam convenientemente medidas, independentemente de qualquer fonte de ruído exterior. Os dados da fotocondutividade foram corrigidos em função da resposta espectral do sistema.

3.3.4. Circuito equivalente de uma célula solar

Circuitos eléctricos equivalentes são frequentemente usados para descrever o comportamento eléctrico de dispositivos semicondutores mais complexos, associando de diversas formas componentes eléctricos ideais [35], tais como díodos, fontes de corrente ou tensão, resistências etc.

Na Figura 13 está representado o circuito equivalente, tipicamente usado para células solares inorgânicas. Apesar dos processos específicos dos semicondutores orgânicos poderem diferir dos inorgânicos, o que pode levar à obtenção de diferentes parâmetros, os principais mecanismos de perdas são os mesmos, permitindo assim a aplicabilidade deste circuito em ambos os casos.

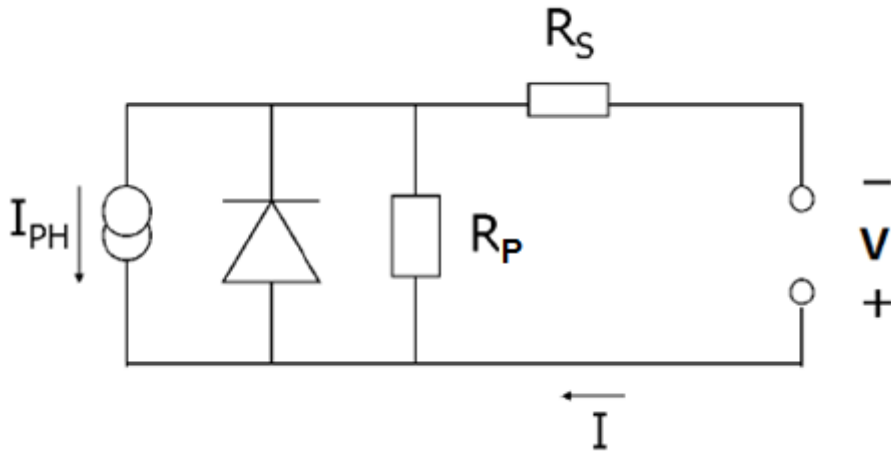


Figura 13: Esquema do circuito equivalente de uma célula solar. I_{PH} representa a fotocorrente, R_P e R_S representam respectivamente as resistências de fuga (resistência paralelo) e de série [36].

A densidade de corrente total que passa no circuito (em condições de iluminação) é dada pela equação (7):

$$J = J_D + J_{R_P} - J_{PH} \quad (7)$$

Substituindo, obtém-se a seguinte expressão:

$$J = J_0 \left(e^{\frac{q}{nkT}(V - JAR_S)} - 1 \right) + \frac{V - JAR_S}{AR_P} - J_{PH} \quad (8)$$

que define a forma da curva J - V representada esquematicamente na Figura 10. Como se pode observar, a densidade de corrente total do circuito deve-se à soma de três densidades de correntes: a que atravessa o diodo, a que passa na resistência R_P e a densidade da fotocorrente.

A resistência R_P deve-se à recombinação dos portadores de carga junto à interface dador/aceitador ou junto dos eléctrodos. Este valor pode ser estimado determinando o declive da curva quando $V=0$, para o qual obtemos a aproximação:

$$R_P \approx \left(\frac{JA}{V} \right)^{-1} \quad (9)$$

Isto deve-se ao facto de para tensões aplicadas muito pequenas, o diodo não conduzir, pelo que a densidade de corrente é determinada apenas por R_S e R_P , sendo que a segunda é tipicamente muito maior do que a primeira [15]. Em geral, esta contribuição pode ser observada no gráfico $\log(J) - \log(V)$, onde existe uma dependência linear na região de pequenos potenciais [36].

A resistência R_s representa a mobilidade dos portadores (lacunas e electrões) em cada um dos seus meios específicos. Esta pode ser afectada pela existência de *traps*, morfologia do filme ou outras barreiras. R_s aumenta também com o aumento da distância que os portadores têm que percorrer, ou seja, um aumento da espessura das camadas de transporte. Este valor pode também ser estimado, determinando o declive da curva quando $V=V_{OC}$, para o qual obtemos a aproximação:

$$R_s \approx \left(\frac{JA}{V} \right)^{-1} \quad (10)$$

Isto deve-se ao facto de que para tensões superiores a V_{OC} a corrente que passa no díodo se torna muito maior do que a corrente que passa em R_p , pelo que R_s passa a dominar a forma da curva J - V [15]

O díodo é responsável pela não linearidade da curva J - V comportando-se como uma resistência dependente da tensão e simultâneamente determina a assimetria da condutividade em polarização directa e inversa. A característica J - V do díodo apenas iguala a curva J - V da célula se $R_s \rightarrow 0\Omega$ e $R_p \rightarrow \infty\Omega$ [15].

J_{PH} corresponde à densidade de fotocorrente gerada pela célula quando iluminada.

Apesar de nos últimos anos a investigação sobre dispositivos fotovoltaicos orgânicos ter aumentado, ainda não existe um profundo conhecimento sobre a sua foto-física, quer em condições *dark*, quer em condições de iluminação. Um dos principais problemas prende-se com o facto de se verificar o fraco ajuste ao modelo Schottky ideal, nomeadamente quando se considerar o valor de J_0 dado pelo modelo termiónico. As densidades de corrente envolvidas neste tipo de dispositivos são muito baixas quando comparadas com dispositivos baseados em materiais inorgânicos, pelo que, para os potenciais mais baixos os efeitos de difusão dos portadores de carga não podem ser negligenciados e, a densidade de corrente é dominada pela sua componente de difusão, enquanto que, para potenciais mais elevados, começa a dominar a componente de deriva da corrente [37]. Nestas condições, a equação Schottky típica (equação 3) deixa de ser aplicável com exactidão e o desajuste entre os dados experimentais e a curva é significativo. A fim de resolver esta situação, vários factores (negligenciáveis nos materiais inorgânicos) devem ser considerados. De facto, numa célula solar orgânica (ou mais propriamente no semiconductor orgânico) as mobilidades dos portadores são muito baixas e a corrente eléctrica é governada, na maior parte dos casos, por condução do tipo *SCLC* (*space charge limited current*) [38]. Para dispositivos que contenham eléctrodos com diferentes funções de trabalho, o alinhamento do nível de Fermi provoca o aparecimento de um campo eléctrico, conhecido como *built in electric field*. O potencial correspondente entre os eléctrodos é conhecido como *built in voltage* (V_{bi}) que, dependendo dos eléctrodos pode tomar valores superiores a 1 V. Assim, nos dispositivos baseados em semicondutores orgânicos, o efeito de V_{bi} não pode, na generalidade dos casos, ser desprezado. Estes modelos foram desenvolvidos por *Pankaj et al* [37], considerando que a

espessura da camada activa é inferior à soma das camadas de depleção causadas por ambos os eléctrodos, o que corresponde à esmagadora maioria dos casos. Recorrendo à equação da continuidade podemos reescrever a expressão para J_0 que vem:

$$J_0 = \frac{1}{A} \frac{q^2 D_n N_c (\phi_1 - \phi_2 - V + IR_s)}{dk_B T \left(1 - \exp \left(\frac{-q(\phi_1 - \phi_2 - V - IR_s)}{nk_B T} \right) \right)} \exp \left(\frac{-q\phi_1}{nk_B T} \right) \quad (11)$$

Onde A é área activa do dispositivo, q é a carga do electrão, D_n é o coeficiente de difusão, N_c é a densidade de estados efectivos, ϕ_1 e ϕ_2 são barreiras de injeção de electrões junto ao ânodo e ao cátodo respectivamente, d é a espessura da camada activa, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Assim, a densidade de corrente quando a célula é iluminada vem dada pela equação 8, com as alterações em J_0 indicadas. Naturalmente que em condições *dark* a densidade de corrente vem dada pela mesma equação 8, mas à qual é retirada o factor $J_{PH} = I_{PH} / A$, relativo à fotocorrente.

3.4. Técnicas usuais de deposição das camadas orgânicas

3.4.1. Evaporação térmica

Nesta técnica de deposição, os substratos são colocados numa câmara onde o livre percurso médio da molécula é superior à distância entre esta e o alvo e, onde habitualmente, são atingidos níveis de vácuo de 10^{-6} mbar com o objectivo de reduzir os contaminantes como o oxigénio e a água, que são as principais fontes de degradação dos materiais orgânicos. Quando for necessário reduzir ainda mais os níveis de contaminantes, faz-se a evaporação em muito alto vácuo (10^{-9} mbar) ou introduz-se um gás inerte na câmara de evaporação. A estes níveis de vácuo o caminho livre médio dos átomos evaporados é da mesma ordem de grandeza das dimensões da câmara, pelo que as partículas viajam em linha recta da fonte de evaporação até ao substrato e paredes da câmara. No caso de deposições em substratos com relevo poderá levar ao aparecimento do efeito de sombra. Na evaporação térmica, a energia dos átomos evaporados, é geralmente baixa (entre $k_B T$ e algumas dezenas de eV), o que se pode tornar problemático quando a adesão dos materiais não for boa. Outra limitação passa pela impossibilidade de se evaporarem moléculas de grandes dimensões, sob risco de se quebrarem as ligações das mesmas. No caso de moléculas com as referidas características, usa-se um processo que envolve o uso de solventes (*wet processing*).

Para criar ligações aceitador-dador interpenetrantes ou dopagem molecular, usam-se técnicas de co-evaporação [31,39,40]

3.4.2. Wet processing

Existem várias técnicas de deposição onde os materiais a serem depositados se encontram em solução. Em todas elas são usados solventes como a água ou solventes orgânicos (polares ou não polares) tendo em consideração na escolha deste, o tipo de molécula. Um caso especial é na preparação de soluções com monómeros solúveis emparelhados com uma reacção de polimerização (por exemplo, uma polimerização electroquímica), durante ou depois (por exemplo, através de um tratamento térmico ou cura por UV) do processo de formação do filme. Daí advém a vantagem de que os polímeros resultantes se tornam insolúveis, permitindo assim a deposição de uma nova camada pela mesma técnica em cima da já existente.

Para fazer a deposição destes polímeros ou moléculas em solução, podem ser usadas técnicas como o *doctor blading*, *screen printing*, *inkjet printing* ou o *spin coating* [41], sendo a última a mais usual e também a usada neste trabalho.

Spin Coating é uma técnica simples de criação de filmes finos, consistindo na deposição de uma dada quantidade de uma solução num substrato que se encontra na horizontal. Este roda a altas velocidades dispersando o líquido devido à força centrífuga, resultando numa cobertura uniforme do substrato. Finalmente o líquido solidifica devido à evaporação do solvente. A velocidade de rotação do substrato, o tempo de rotação e a viscosidade do líquido são alguns dos factores que influenciam a espessura final do filme [42].

4. Trabalho experimental

4.1. Preparação / Limpeza de substratos.

Foram usados substratos de vidro com um filme de *ITO* depositado (*Delta Technologies* com resistência de folha de $30 \Omega/\text{cm}^2$). Inicialmente é feita uma limpeza mecânica para retirar as impurezas de maiores dimensões. Em seguida, o substrato é limpo num banho de acetona em ultra-sons, seguido de um banho (igualmente em ultra-sons) de Isopropanol. Finalmente o substrato é mergulhado em água desionizada e seguidamente com um jacto de um gás inerte (neste caso Árgon) são retirados os restos de água desionizada.

A ordem dos solventes usados é no sentido decrescente das suas volatilidades, para que não haja formação de manchas aquando da evaporação dos mesmos.

4.2. Fabrico dos dispositivos

As células solares foram fabricadas à temperatura ambiente por *spin coating* dos materiais orgânicos, sendo estes adquiridos comercialmente (*Sigma Aldrich*). Os dispositivos são construídos sobre um substrato de vidro com dimensões de $4 \times 3 \text{ cm}$. O *ITO* do substrato será o ânodo. Sobre este substrato são construídos quatro dispositivos, isto é, quatro células solares com uma área activa da ordem de 25 mm^2 cada uma, tal como se pode ver esquematizado na Figura 14.

O processo de construção destes dispositivos envolve várias etapas: (i) definição das pistas de *ITO* que servirão de ânodo; (ii) decapagem do *ITO* indesejável; (iii) limpeza do substrato, (iv) deposição dos diferentes materiais e, finalmente, (v) a evaporação do alumínio que servirá como cátodo.

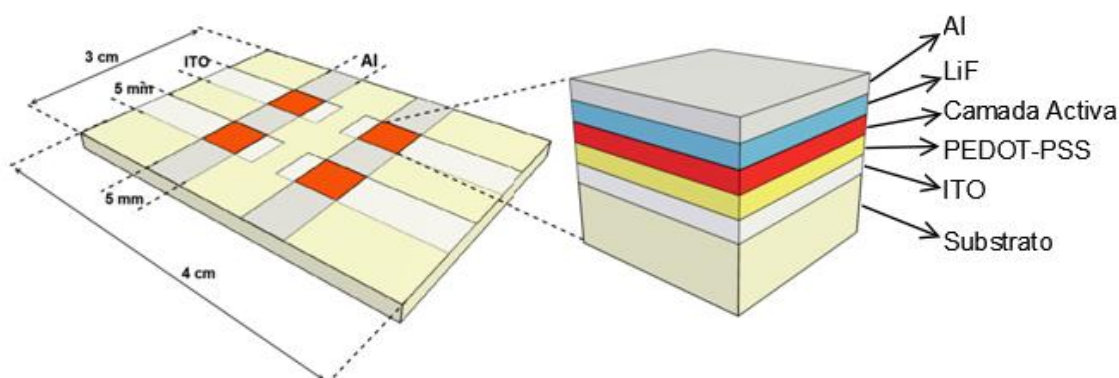


Figura 14: À esquerda: Esquema do dispositivo criado. Cada quadrado laranja representa uma célula solar; À direita: Esquema das camadas de cada célula solar.

Foram criadas células solares orgânicas do tipo *Bulk Heterojunction*, baseadas no polímero *poly[(2-methoxy-5-(3,7-dimethyl-octyloxy)-1,4-phenylene)vinylene]* (MDMO-PPV) [43] como dador e com dois diferentes tipos de aceitadores o C_{60} e o *[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester* (PCBM) [44]. Ambas as estruturas dopadas com nanoestruturas de carbono encontravam-se numa proporção em massa de 1:4 de acordo com o conhecimento geral sobre estes materiais.

O PEDOT:PSS, que funciona como camada injectora de lacunas, foi depositado por *spin coating* sendo o solvente água. A deposição do MDMO-PPV, MDMO-PPV: C_{60} e MDMO-PPV:PCBM foi igualmente feita por *spin coating* sendo o solvente o clorofórmio. As espessuras estimadas para estas camadas obtidas por *spin coating* resultam do anterior trabalho em perfilometria. A fina camada de LiF (usado para diminuir efectivamente a barreira de potencial com o cátodo) foi evaporada termicamente a uma taxa de evaporação média de 0.1 \AA/s , ficando com uma espessura final de cerca de 1nm. Finalmente o alumínio (cátodo) foi igualmente evaporado termicamente ficando uma espessura na ordem dos 100 nm.

Na Figura 15 encontram-se representadas as estruturas moleculares dos materiais usados na criação dos dispositivos.

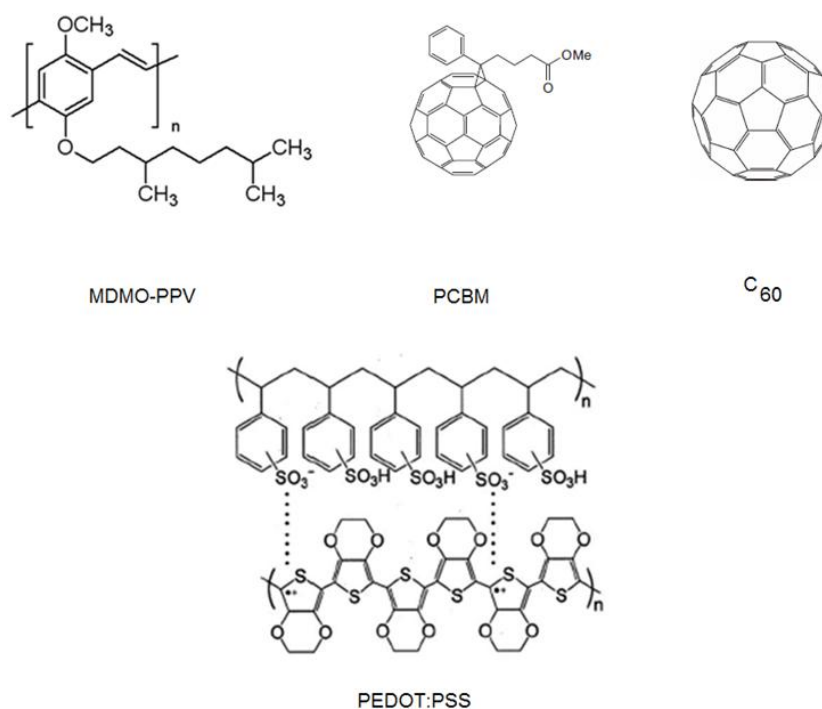


Figura 15: Estruturas moleculares dos materiais usados (MDMO-PPV, PEDOT:PSS, C_{60} e PCBM).

O PEDOT:PSS, para além de ser um polímero injectora de lacunas (favorecendo a diminuição de potencial com o ânodo), é igualmente um material transparente, permitindo a excitação óptica, do MDMO-PPV usado como dador e do C_{60} e PCBM (materiais usados como aceitadores).

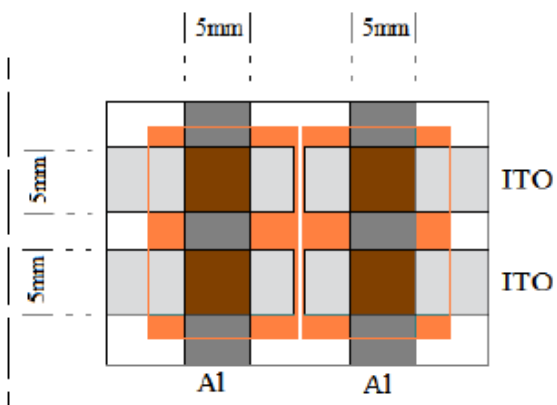


Figura 16: Esquema genérico do dispositivo com as quatro células.

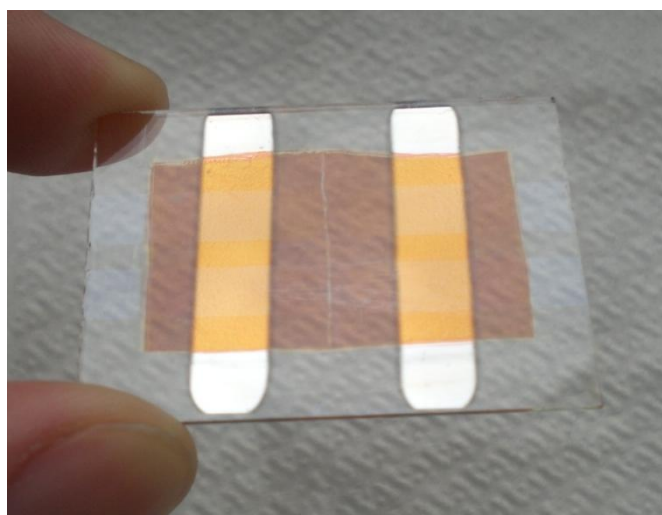


Figura 17: Fotografia de um dispositivo fabricado com MDMO-PPV:PCBM.

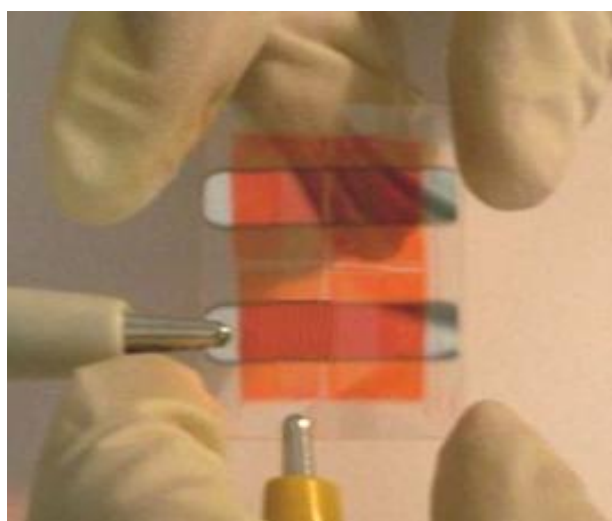


Figura 18: Fotografia de um dispositivo fabricado com MDMO-PPV.

4.3. Ajuste dos dados experimentais

Foi desenvolvido em MATLAB um programa que permite o ajuste de uma curva dada pela equação 8, aos pontos experimentais obtidos para as curvas J - V dos dispositivos criados, com o objectivo de determinar alguns dos parâmetros característicos dessa curva, já referidos na secção 3.3.2.

O programa pode ser dividido em três etapas principais, dos quais a primeira consiste na leitura dos dados experimentais, a segunda faz uma interpolação dos mesmos com um *smoothing spline* e um ajuste polinomial, (neste caso de grau 1) usando a função *polyfit*, a um determinado número de pontos definidos pelo utilizador. As regiões de interesse da curva (pontos escolhidos), neste caso, são os pontos que precedem J_{SC} e os pontos que se sucedem a V_{OC} . A partir das rectas de ajuste linear traçadas, são determinados os seus declives e assim estimados os valores de R_p e R_s tendo em conta as equações 9 e 10. É também estimada a densidade de corrente de curto-circuito e a tensão de circuito aberto usando a função *find*, (indica o índice de um determinado valor escolhido, a partir do qual é possível obter o respectivo ponto x , y). Finalmente, o ajuste aos dados experimentais, é então efectuado recursivamente, usando o método de Newton Raphson.

Numa primeira instância, dada a alta sensibilidade do método aos parâmetros iniciais, estes eram determinados por tentativa e erro, por forma a aproxima-los o mais possível dos seus valores reais.

4.4. Resultados e discussão

4.4.1. ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/LiF/Al

Na figura seguinte é apresentado um diagrama de energias da estrutura básica fabricada.

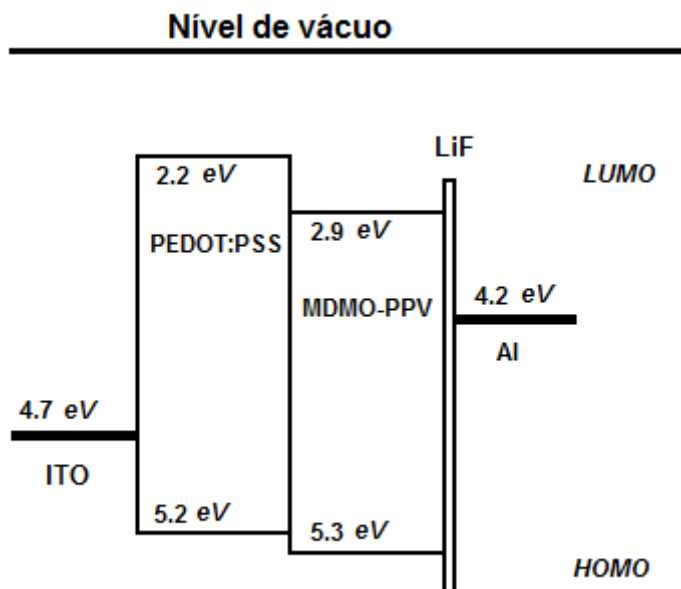


Figura 19: Diagrama dos níveis de energia de uma célula criada, com a camada activa constituída apenas por MDMO-PPV.

Na Figura 20 pode-se observar o espectro de fotocondutividade com os máximos de absorção na ordem dos 2.3 – 2.5 eV (que basicamente corresponde à diferença entre os níveis *HOMO* e *LUMO* do MDMO-PPV). O espectro foi ajustado a gaussianas correspondendo à forma das bandas de absorção dada pela probabilidade de transição num material, onde o factor de acoplamento electrão - fonão é elevado. É importante verificar que a máxima absorção ocorre na zona azul - verde do espectro, o que é importante para uma célula solar (de acordo com o espectro de emissão solar).

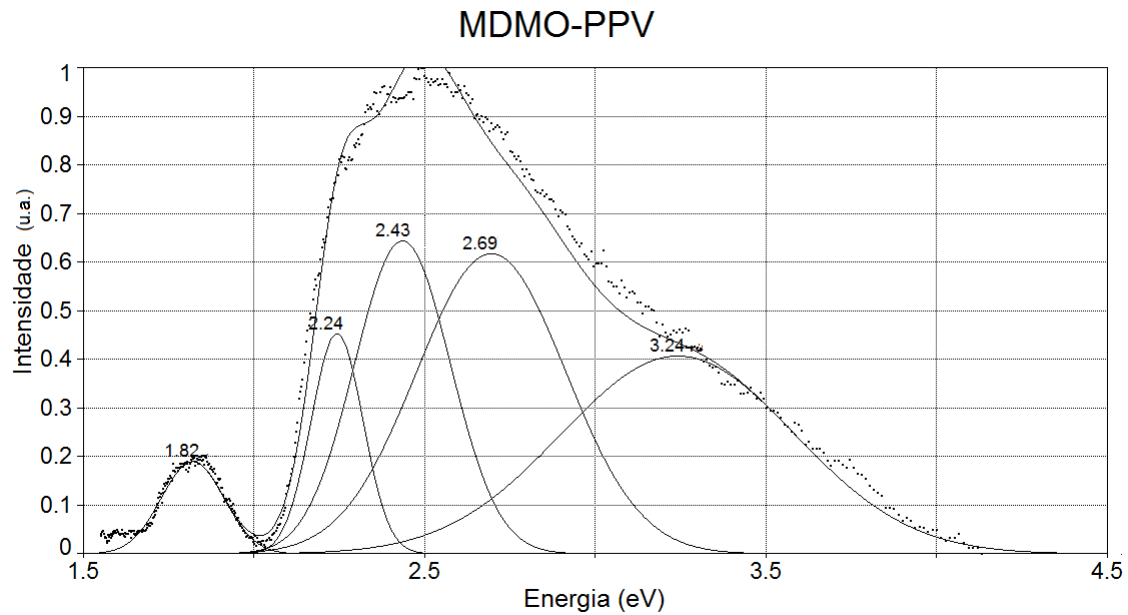


Figura 20: Espectro de fotocondutividade do MDMO-PPV à temperatura ambiente e ao ar, ao qual foram ajustadas 5 gaussianas com $r^2 = 0.990483$.

A resposta densidade de corrente - potencial aplicado (J - V) está representada na figura seguinte. A figura mostra claramente os *offsets* da curva sob iluminação, com um valor relativamente elevado de V_{OC} (se considerarmos o hiato elevado do MDMO-PPV este valor de V_{OC} é justificável). A rectificação é elevada (em condições *dark*) e em iluminação é significativo o aumento da densidade de corrente em polarização inversa. Paralelamente ao uso deste tipo de estrutura para geração de corrente, a sua utilização como fotodetector mostra-se igualmente eficiente. As curvas foram ajustadas (linhas a cheio) de acordo com os modelos (*dark* e em iluminação) indicados na secção 3.3.4. A evidência clara da resistência paralela é verificada pela forma da curva J - V em condições *dark* na zona entre 1 e 1.5 V. Simultaneamente, a curva $\log J$ - $\log V$ (em polarização directa) apresenta um declive próximo da unidade nos baixos potenciais, um indicativo claro da existência de uma resistência paralela.

A tabela seguinte apresenta os dados dos ajustes.

	MDMO-PPV	
	Iluminação	<i>Dark</i>
N_c (cm ⁻³)	2.0×10^{13}	1.0×10^{13}
n	1.75	2.70
V_{bi} (V)	0.75	0.75
R_s (Ω)	50	130
R_p (Ω)	1.1×10^5	6.0×10^7
J_{PH} (mA/cm ²)	1.36×10^{-2}	---

Tabela 1: Parâmetros resultantes do ajuste feito aos dados experimentais.

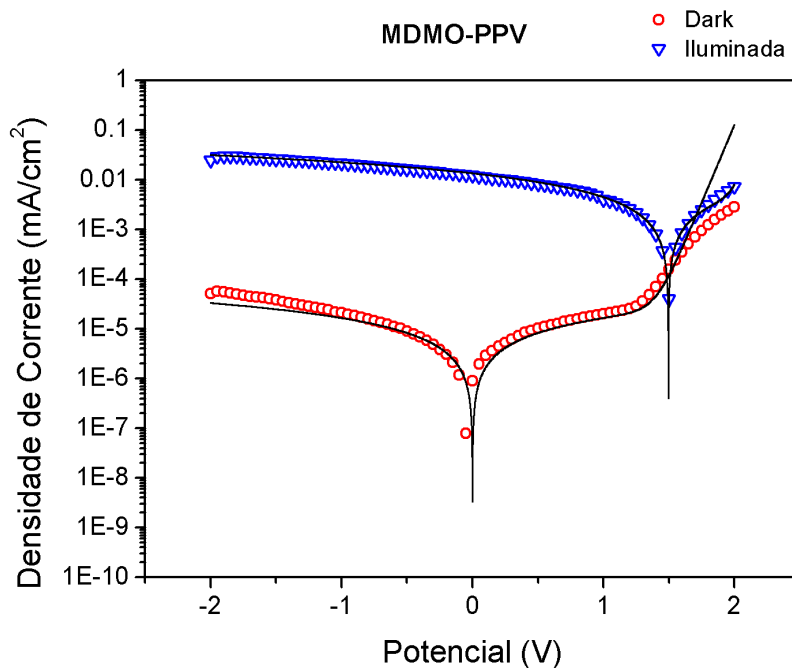


Figura 21: Curva J - V à temperatura ambiente de uma célula solar cuja camada activa consiste em MDMO-PPV. O eixo das ordenadas encontra-se em unidades logarítmicas.

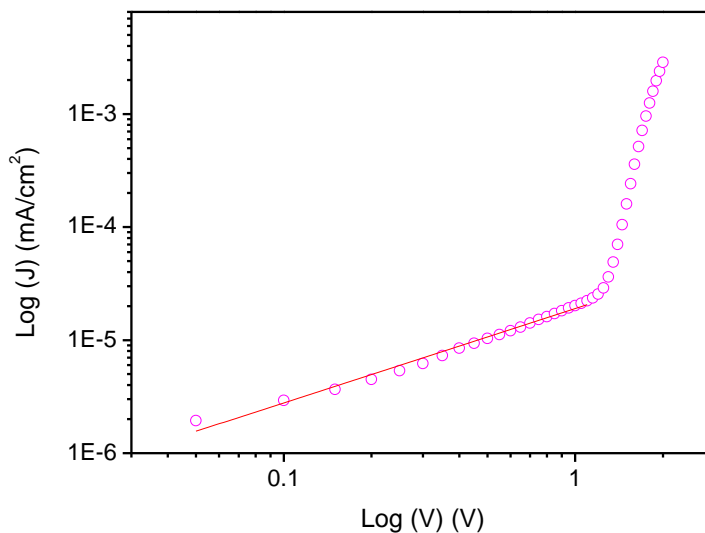


Figura 22: Curva $\log(J) - \log(V)$ em polarização directa. O declive para baixos potenciais é de 0.93.

A Figura 21 mostra uma boa correspondência entre os dados experimentais e o ajuste feito em condições *dark*, pelo que o modelo sugerido na secção 3.3.4 representa uma boa descrição matemática do comportamento do dispositivo nas referidas condições. Os parâmetros associados ao dispositivo podem, então, ser obtidos de acordo com as notas já referidas na parte introdutória e encontram-se apresentados na Tabela 1.

No ajuste é visível que na curva *dark* não se consegue modular a curva para potenciais mais elevados, muito possivelmente devido à influência do *SCLC*, não contabilizado no modelo empregue (e que não se trata de um processo de injeção de carga mas sim de transporte da mesma no *bulk*). Por outro lado essa região de potencial não é considerada para a caracterização da célula solar. De notar igualmente que se verifica uma alteração significativa no valor da resistência paralela entre a curva *dark* e em iluminação. Uma possível explicação poderá residir nas alterações verificadas aquando do processo de geração de fotocorrente que macroscopicamente são moduladas por uma diminuição do valor de R_p . O mesmo se verifica com uma pequena diminuição do factor de idealidade (de condições *dark* para iluminação) aparentando a resposta *J-V* ser mais “ideal” sob iluminação. Por outro lado, existe evidência que R_p varia fortemente com a iluminação, e a explicação mais usual reside no comportamento fotocondutor da camada activa.

As figuras seguintes mostram, para cada situação, os dados a considerar. A eficiência foi calculada medindo a potência óptica total incidente e ajustando o valor para as condições AM1.5. De notar que os espectros das lâmpadas usados diferem do espectro solar, pelo que as eficiências são apenas extrapoladas para o valor da potência da luz solar e não da sua forma espectral.

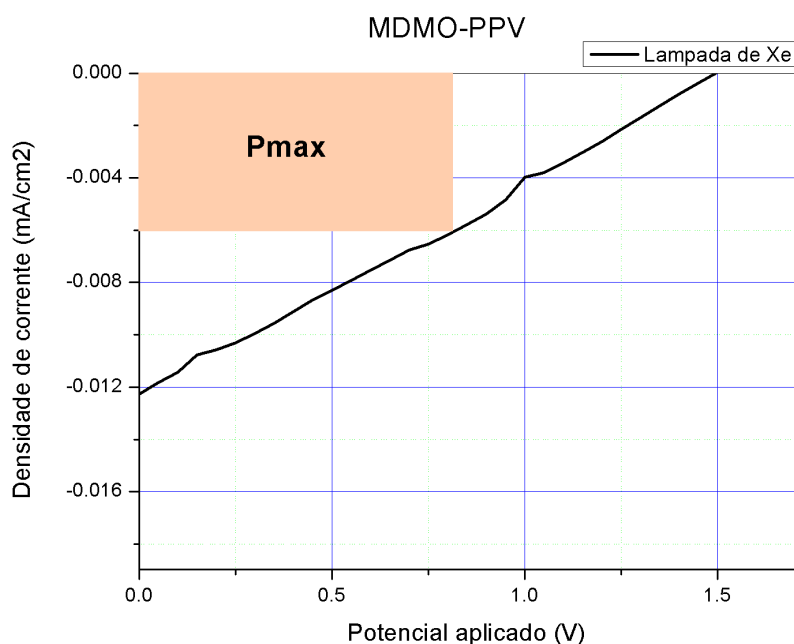


Figura 23: Gráfico da densidade de corrente em função da tensão para uma célula solar cuja camada activa consiste em MDMO-PPV, à temperatura ambiente, quando iluminada com uma lâmpada de Xe.

MDMO-PPV	
Área (cm ²)	0.25
V _{MPP} (V)	0.802
J _{MPP} (mA/cm ²)	6.26×10 ⁻³
V _{OC} (V)	1.503
J _{SC} (mA/cm ²)	1.24×10 ⁻²
FF	27.01%
η (%)	0.08

Tabela 2: Parâmetros determinados para a célula de MDMO-PPV, à temperatura ambiente.

Após a determinação da curva *J-V* do dispositivo, foram determinados os parâmetros característicos e os resultados da performance encontram-se na Tabela 2.

4.4.2. ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/LiF/Al

Na figura seguinte é apresentado um diagrama de energias da célula com a camada activa de MDMO-PPV:PCBM.

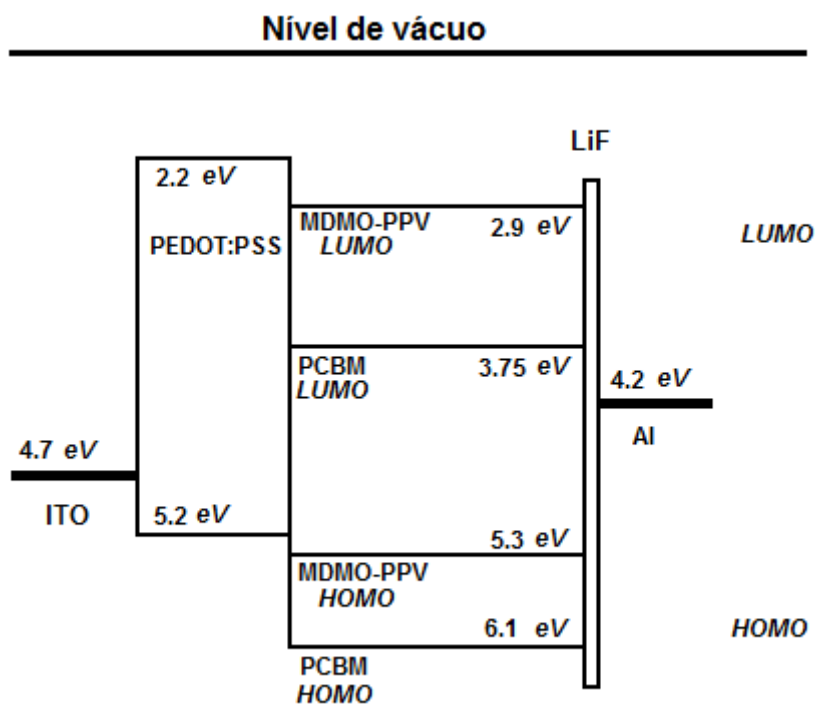


Figura 24: Diagrama dos níveis de energia de uma célula criada, com uma camada activa constituída por MDMO-PPV:PCBM.

Na Figura 25 pode-se observar o espectro de fotocondutividade com forte absorção em toda a zona visível do espectro de radiação electromagnética. O espectro foi ajustado por gaussianas correspondendo à forma das bandas de absorção, dada pela probabilidade de transição num material onde o factor de acoplamento electrão - fonão é elevado. No mesmo, é possível identificar as bandas de absorção do MDMO-PPV. É importante destacar que o máximo de emissão do espectro solar (zona azul - verde) encontra-se coincidente com as bandas de absorção deste material.

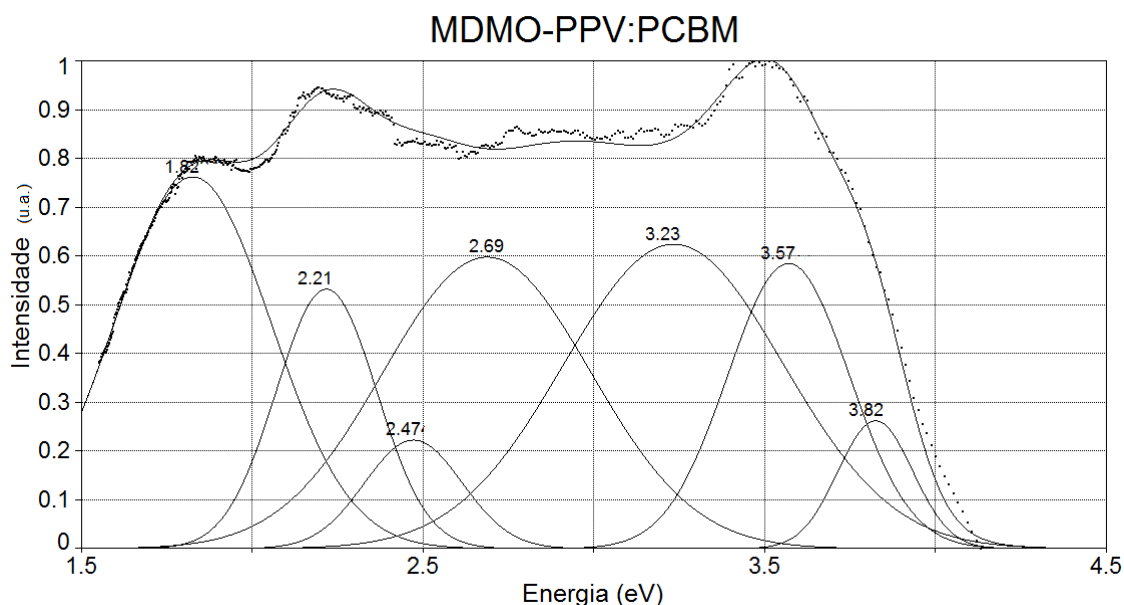


Figura 25: Espectro de fotocondutividade normalizado para o MDMO-PPV:PCBM à temperatura ambiente e ao ar, ao qual foram ajustadas 7 gaussianas com $r^2 = 0.99109$.

A adição do PCBM permitiu um alargamento do espectro de absorção da camada activa para quase toda a zona visível do espectro de radiação electromagnética. Este alargamento, poderá ser justificado pela baixa simetria da molécula cuja estrutura molecular se encontra na Figura 15. Por outro lado, a forma como o polímero se estrutura com o PCBM e o C_{60} (ou mesmo nanoestruturas similares) pode igualmente ter a sua influência. Este aspecto será abordado na secção seguinte.

A resposta densidade de corrente - potencial aplicado (J - V), está representada na figura seguinte. No gráfico $\log(J) - \log(V)$ (em polarização directa) uma vez mais se verifica a existência da resistência paralela.

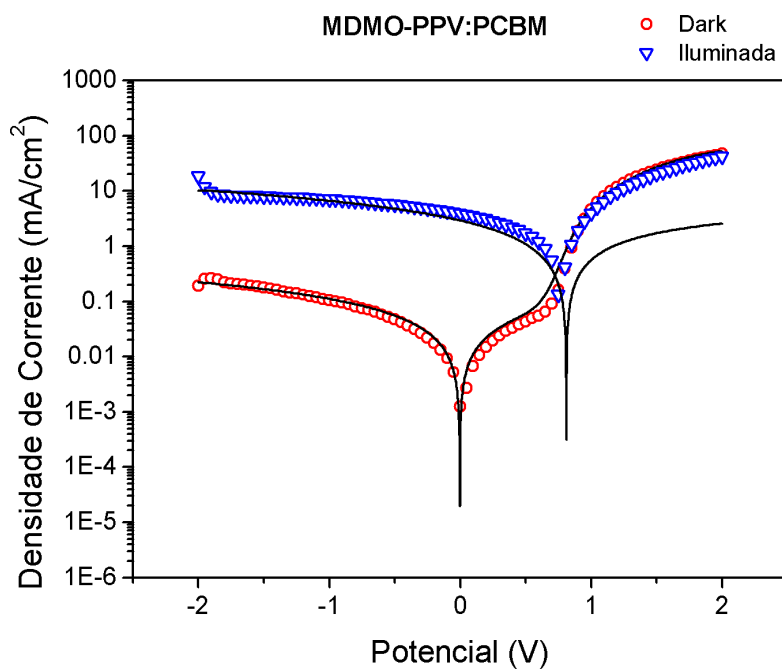


Figura 26: Curva J - V à temperatura ambiente de uma célula solar cuja camada activa consiste em MDMO-PPV:PCBM. O eixo das ordenadas encontra-se em unidades logarítmicas.

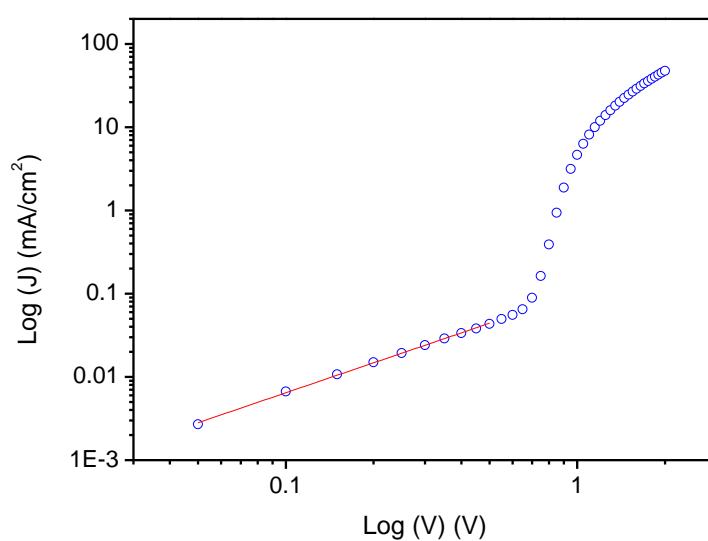


Figura 27: Curva $\log(J) - \log(V)$ em polarização directa. O declive para baixos potenciais é de 1.19.

	MDMO-PPV:PCBM	
	Iluminação	Dark
$N_c \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	7.0×10^{18}	8.0×10^{16}
n	1.30	2.30
$V_{bi} \text{ (V)}$	0.20	0.75
$R_s \text{ (}\Omega\text{)}$	50	80
$R_p \text{ (}\Omega\text{)}$	260	9000
$J_{PH} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	3.1	---

Tabela 3: Parâmetros resultantes do ajuste feito aos dados experimentais.

A Figura 26 mostra uma boa correspondência entre os dados experimentais e o ajuste feito em condições *dark*, pelo que o modelo sugerido na secção 3.3.4 representa uma boa descrição matemática do comportamento do dispositivo nas referidas condições. Os parâmetros associados ao dispositivo podem então ser obtidos de acordo com as notas já referidas na parte introdutória, e encontram-se na Tabela 3.

As considerações efectuadas para o caso anterior relativamente à diminuição do valor de R_p e do factor de idealidade aquando sob iluminação, voltam a verificar-se.

O desajuste para os potenciais mais elevados existente na curva correspondente à célula iluminada, poderá dever-se à formação de defeitos na interface camada activa/eléctrodo causando uma diminuição da barreira (diminuindo o V_{bi}), e permitindo a passagem por efeito de túnel dos portadores de carga, levando por conseguinte a um aumento da densidade de corrente, justificando assim a discrepância.

As figuras seguintes mostram, para cada situação, os dados a considerar. A eficiência foi calculada medindo a potência óptica total incidente e ajustando o valor para as condições AM1.5. De notar que os espectros das lâmpadas usados diferem do espectro solar pelo que as eficiências são apenas extrapoladas para o valor da potência da luz solar e não da sua forma espectral.

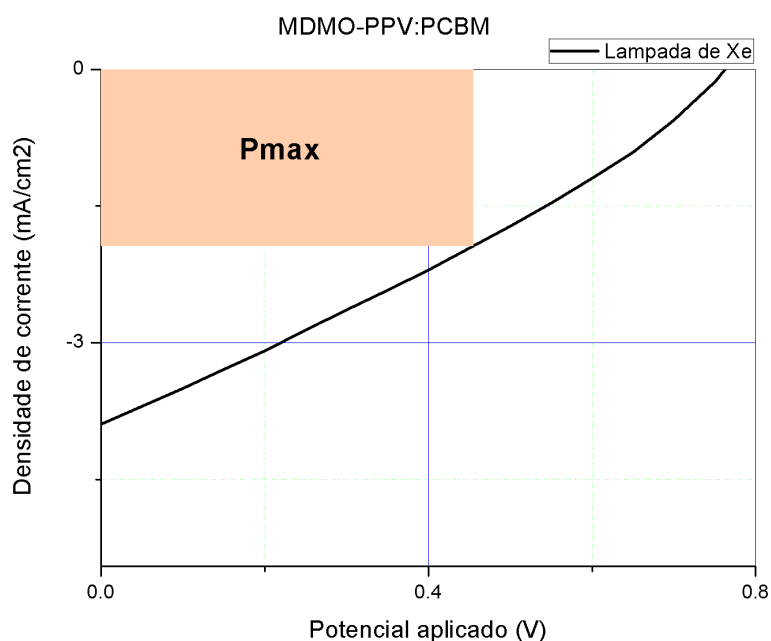


Figura 28: Gráfico da densidade de corrente em função da tensão para uma célula solar cuja camada activa consiste em MDMO-PPV:PCBM, à temperatura ambiente, quando iluminada com uma lâmpada de Xe.

MDMO-PPV:PCBM	
Área (cm ²)	0.25
V _{MPP} (V)	0.450
J _{MPP} (mA/cm ²)	1.961
V _{OC} (V)	0.759
J _{SC} (mA/cm ²)	3.908
FF	29.75%
η (%)	1.1

Tabela 4: Parâmetros determinados para a célula de MDMO-PPV:PCBM, a temperatura ambiente.

Após a determinação da curva *J-V* do dispositivo, foram determinados os parâmetros característicos deste dispositivo e os resultados da performance encontram-se na Tabela 4.

Os resultados estão um pouco aquém dos melhores reportados para esta estrutura [26], possivelmente devido a baixas resistências de fuga, o que leva a um aumento da taxa de recombinação na interface dador/aceitador, sendo a eficiência de conversão eléctrica final de aproximadamente 1.1%. A diminuição de V_{OC} (comparativamente ao caso anterior) está implicitamente ligada ao facto de agora o valor teórico máximo para V_{OC} ser significativamente menor devido a considerarmos a diferença entre o nível *HOMO* do polímero e o nível *LUMO* do PCBM.

4.4.3. ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:C₆₀/LiF/Al

Na figura seguinte é apresentado um diagrama de energias da célula com a camada activa de MDMO-PPV:C₆₀.

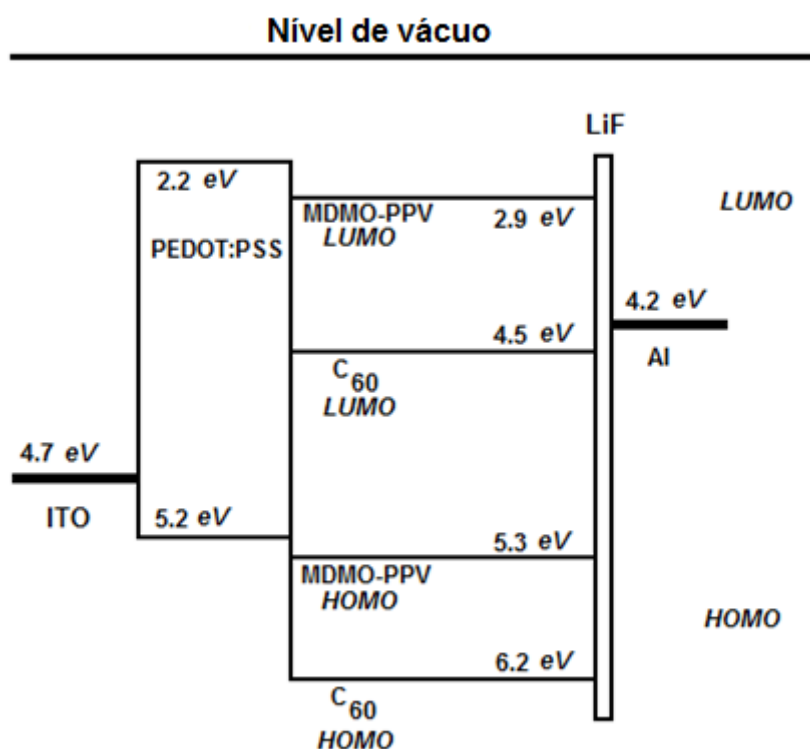


Figura 29: Diagrama dos níveis de energia de uma célula criada, com uma camada activa constituída por MDMO-PPV:C₆₀.

Na Figura 30 pode-se observar o espectro de fotocondutividade com os máximos de absorção na ordem dos 2.5 – 2.75 eV.

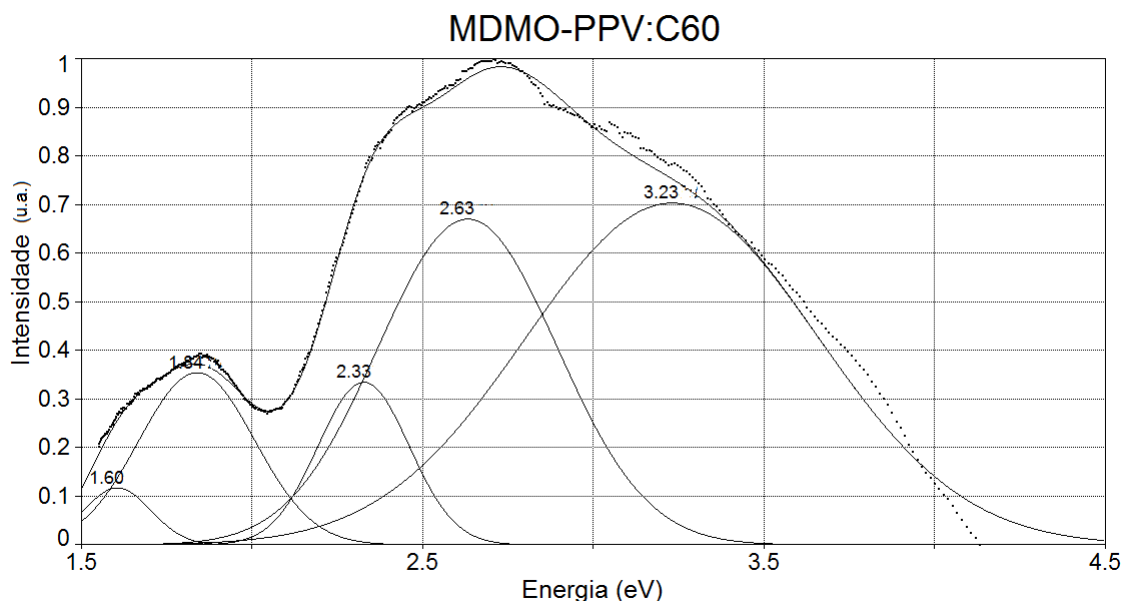


Figura 30: Espectro de fotocondutividade normalizado para o MDMO-PPV:C₆₀ à temperatura ambiente e ao ar, à qual foram ajustadas 5 gaussianas, com $r^2=0.994919$.

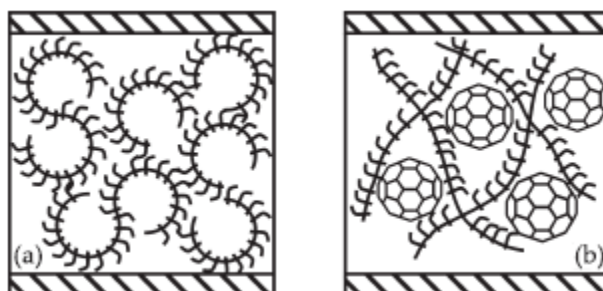


Figura 31: Esquema simplificado para mostrar as alterações de estrutura do filme da camada activa quando existe apenas o polímero (a) e polímero + nanoestrutura (b)

Os filmes de MDMO-PPV apresentam cadeias enroladas e dobradas, tal como se encontra representado esquematicamente na Figura 31 (a). Esta forma anelar confere um empacotamento desordenado das moléculas, o que possivelmente causa as fracas propriedades de transporte de carga e a pobre interacção π - π destas moléculas. Contudo, após a mistura com outras moléculas, como o caso do C₆₀ ou do PCBM na secção anterior, impede a formação das estruturas anelares, como se pode ver na Figura 31 (b), melhorando significativamente as propriedades de transporte de carga, possivelmente devido à redução da distância entre moléculas vizinhas. Estas alterações na morfologia poderão, assim, justificar em parte o alargamento das bandas de fotocondutividade atribuídas ao MDMO-PPV.

A resposta densidade de corrente - potencial aplicado (J - V), está representada na figura seguinte.

No gráfico $\log(J) - \log(V)$ (em polarização directa) uma vez mais se verifica a existência da resistência paralela.

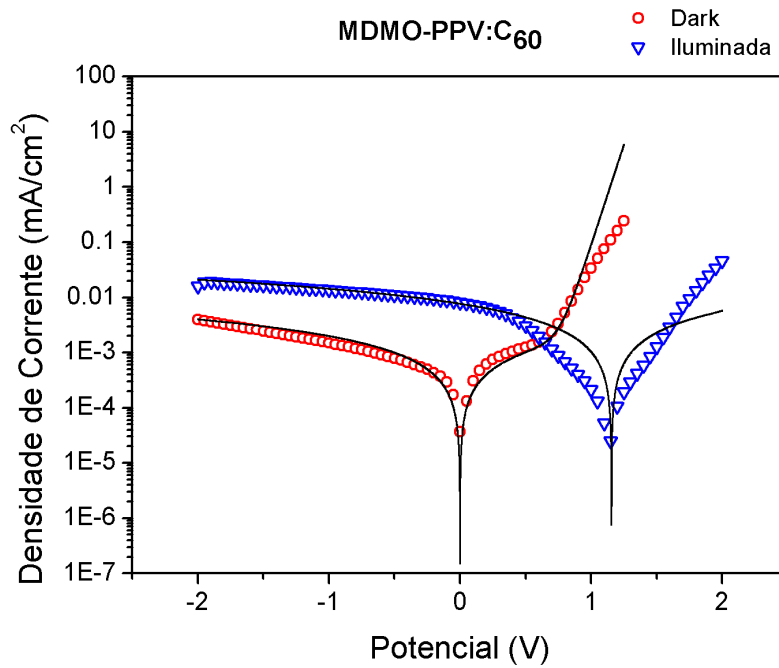


Figura 32: Curva J-V à temperatura ambiente de uma célula solar cuja camada activa consiste em MDMO-PPV:C₆₀. O eixo das ordenadas encontra-se em unidades logarítmicas.

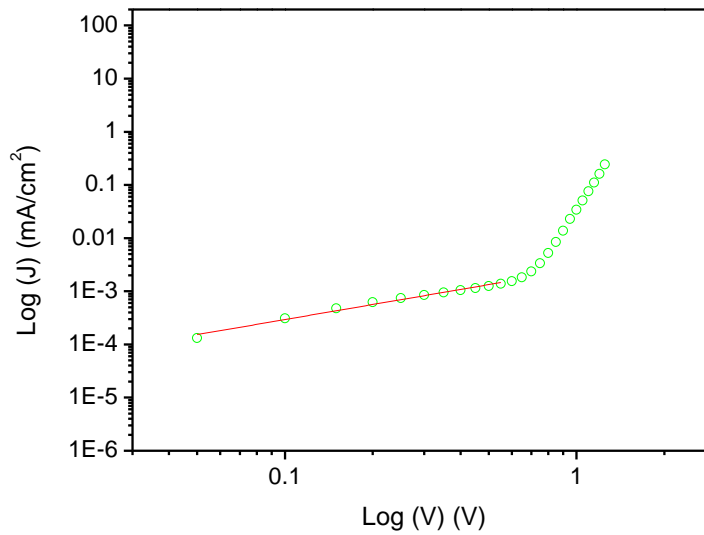


Figura 33: Curva $\log(J) - \log(V)$ em polarização directa. O declive para baixos potenciais é de 0.96.

	MDMO-PPV:C ₆₀	
	Iluminação	Dark
N _C (cm ⁻³)	7.0×10 ¹⁶	1.0×10 ¹⁶
n	1.30	2.30
V _{bi} (V)	0.50	0.70
R _S (Ω)	90	50
R _P (Ω)	1.5×10 ⁵	5.0×10 ⁵
J _{PH} (mA/cm ²)	7.7×10 ⁻³	---

Tabela 5: Parâmetros resultantes do ajuste feito aos dados experimentais da célula de MDMO-PPV:C₆₀..

A Figura 32 mostra uma boa correspondência entre os dados experimentais e o ajuste feito em condições *dark*, pelo que o modelo sugerido na secção 3.3.4 representa uma boa descrição matemática do comportamento do dispositivo nas referidas condições. Os parâmetros associados ao dispositivo podem então ser obtidos de acordo com as notas já referidas na parte introdutória. Uma vez mais as considerações efectuadas para os casos anteriores relativamente à diminuição do valor de R_P e do factor de idealidade aquando sob iluminação, voltam a verificar-se.

O desajuste observado para a curva correspondente à célula quando iluminada, terá possivelmente uma explicação similar ao observado para o caso anterior. O mesmo para a curva *dark* em potenciais mais elevados. Os valores da resistência de série são pouco mais altos do que com o PCBM mas o valor da resistência paralelo é maior. O desajuste da curva sob iluminação em potenciais muito próximos a V_{OC} é particularmente mais controverso. Uma possível causa poderá ser uma variação anormal de R_P e/ou R_S , mas, na verdade, tal não acontece. Este caso permanece assim em aberto. As figuras seguintes mostram, para cada situação, os dados a considerar. A eficiência foi calculada medindo a potência óptica total incidente e ajustando o valor para as condições AM1.5. De notar que os espectros das lâmpadas usados diferem do espectro solar pelo que as eficiências são apenas extrapoladas para o valor da potência da luz solar e não da sua forma espectral.

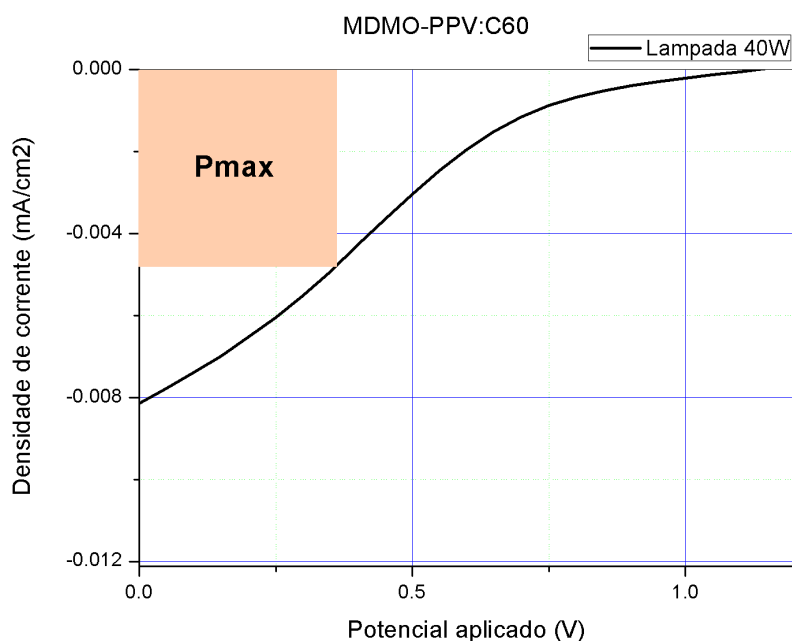


Figura 34: Gráfico da densidade de corrente em função do potencial aplicado para uma célula solar cuja camada activa consiste em MDMO-PPV:C₆₀, à temperatura ambiente, quando iluminada com uma lâmpada de tungsténio de 40W.

MDMO-PPV:C ₆₀	
Área (cm ²)	0.25
V _{MPP} (V)	0.359
J _{MPP} (mA/cm ²)	4.29×10 ⁻³
V _{OC} (V)	1.124
J _{SC} (mA/cm ₂)	8.17×10 ⁻³
FF	19.23%
η (%)	0.8

Tabela 6: Parâmetros determinados para a célula de MDMO-PPV:C₆₀.

Após a aquisição da curva *J-V* do dispositivo, foram determinados os parâmetros característicos deste dispositivo e os resultados da performance encontram-se na Tabela 6.

Os resultados revelam valores de eficiência de conversão de potência (cerca de 0.8%) inferiores aos da estrutura apresentada na secção anterior, possivelmente devido a menor eficiência no transporte de carga, havendo mais recombinações. Outro factor que limita a eficiência quando comparando com a estrutura anterior, é a gama de absorção. O C₆₀ sendo uma molécula com maior simetria do que o PCBM, não permite a absorção numa gama tão alargada do espectro de emissão solar. A diminuição de *V_{OC}* volta a estar dependente da diferença entre o nível *HOMO* do polímero e o nível *LUMO* do PCBM.

A forma anómala da curva J - V sob iluminação (possivelmente devida a diferentes processos de injeção de carga) é um factor muito limitativo da eficiência desta célula.

Comparativamente às células com o PCBM como aceitador, o C_{60} mostra-se menos entusiasmante embora com potencial futuro. É essencialmente necessário promover um estudo mais detalhado das interfaces de forma a otimizar os parâmetros globais das células.

5. Conclusões e trabalho futuro

O fabrico e a caracterização básica de uma célula solar do tipo *Bulk Heterojunction* foi com sucesso demonstrado neste trabalho. A camada activa dos dispositivos consistia em MDMO-PPV como material dador e C₆₀ ou PCBM como material aceitador, numa proporção em massa de 1:4. Os espectros de absorção demonstram que estes materiais têm largas bandas de absorção na zona do visível do espectro de radiação electromagnética, mais particularmente na região azul – verde do espectro, que é a nossa região de interesse por ser a localização do máximo de emissão do espectro de radiação solar.

A análise do circuito eléctrico equivalente revelou que, em condições *Dark*, o comportamento eléctrico é bem descrito por um díodo, se forem incluídas as resistências de série e paralelo. É no entanto demonstrado que o circuito geralmente usado para as células solares de *Si* é limitado e não descreve com grande precisão o comportamento fotovoltaico de um dispositivo orgânico, pelo que foi usado o modelo de difusão e não o modelo termiônico. Foram extraídos com sucesso os valores das resistências de série e paralelo, assim como as correntes de saturação do díodo, que revelam valores em perfeita consonância com os geralmente obtidos para materiais orgânicos. Algum desajuste, que em algumas situações foi notado em mais altos potenciais, são normalmente devidos a efeitos de *space charge limited current*, igualmente característicos de materiais orgânicos, mas, que no nosso caso e, atendendo a que os referidos efeitos só são verificáveis em regiões limites, não foram assim tidos em consideração.

Os resultados mostraram igualmente que, de acordo com o modelo de simulação usados os valores das resistências série e paralelo variam dependendo da condição *dark* ou sob iluminação. A resistência de série apresenta uma muito pequena variação quando comparada com o comportamento da resistência paralelo que decresce significativamente. No primeiro caso as variações podem ser consideradas como normais, e não tendo necessariamente um significado físico próprio. No segundo caso (R_p), torna-se evidente que o aumento da corrente eléctrica por fotogeração de portadores sugere, atendendo ao significado físico de R_p , que existe uma maior recombinação na zona de depleção, o que de facto deve ocorrer devido à muito maior densidade de portadores nestas condições.

Ficou provado que a inclusão de nanoestruturas de carbono melhora o desempenho final do dispositivo, aumentando a densidade de corrente e também alargando as bandas de absorção da camada activa.

A estrutura que apresentou melhores resultados tinha uma camada activa constituída por MDMO-PPV:PCBM e revelou um factor de forma de aproximadamente 30%, valores de *open circuit voltage* e *short circuit current*, sob iluminação de uma lâmpada de Xe, são da ordem de 759 mV e 3.908 mA, levando a uma eficiência de 1.12%. Estes resultados, apesar de se encontrarem aquém dos melhores reportados na literatura [26], (embora sejam os mais tipicamente encontrados), são animadores e demonstram ainda vários aspectos a melhorar, tal como o factor de forma ou a densidade de corrente gerada. Relativamente ao factor de forma, torna-se claro que

é o principal responsável pela eficiência final destes dispositivos, sendo pois necessário, futuros desenvolvimentos no sentido de melhorar o valor do referido factor de forma, através de alterações nas interfaces, nomeadamente tratamentos físicos e/ou químicos ao TCO. Paralelamente, uma análise futura recorrendo à análise AC (espectroscopia de impedância, capacidade vs tensão), poderia permitir estudar com mais detalhe os efeitos de interfaces.

Este tipo de estrutura revelou grande sensibilidade no desempenho final do dispositivo, devido à morfologia dos filmes crescidos, pelo que seria de interesse, como trabalho futuro a criação dos mesmos com outro tipo de solventes e, por conseguinte, a análise da morfologia do filme criado.

Seria também interessante, a criação de dispositivos fotovoltaicos que incorporem novos materiais e observar o seu comportamento quando depositados em substratos flexíveis, assim como a sua degradação com o tempo.

Em termos de possíveis aplicações e, atendendo ao facto de se poder fabricar estes dispositivos em substratos flexíveis mantendo as suas características pouco ou nada alteradas, quando comparado com substratos rígidos (uma primeira experiência por nós realizada só com o MDMO-PPV mostrou precisamente um resultado similar ao obtido neste trabalho), abre perspectivas em vários campos, onde as exigências de potência não são o factor fundamental. Atendendo a que, mesmo em condições optimizadas e muito específicas de laboratório, as melhores eficiências obtidas e reproduzíveis geralmente não vão além de 3%, torna-se evidente que a mais-valia deste tipo de célula solar é a sua aplicação em nichos muito particulares, onde as tradicionais células inorgânicas, ou mesmo as orgânicas de corantes sensibilizados, não podem ser usadas. Exemplos destes casos são aplicações “dissimuladas” na arquitectura, onde neste momento estamos a desenvolver projectos comuns com uma Faculdade de Arquitectura e com o CeNTI (Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes).

6. Referências

- [1] G. Gustafsson, Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, e A.J. Heeger, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers," *Nature*, vol. 357, Jun. 1992, pp. 477-479.
- [2] S.E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, e G.E. Jabbour, "Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing," *Applied Physics Letters*, vol. 79, Out. 2001, pp. 2996-2998.
- [3] J. Kanicki e T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, New York: 1985.
- [4] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, e F. Wudl, "Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene," *Science*, vol. 258, Nov. 1992, pp. 1474-1476.
- [5] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, e A.J. Heeger, "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," *Science*, vol. 270, Dez. 1995, pp. 1789-1791.
- [6] H. Nalwa e NetLibrary, Inc., *Handbook of organic conductive molecules and polymers.*, Chichester ; New York: Wiley, 1997.
- [7] J. Xue, B. Rand, S. Uchida, e S.R. Forrest, *Adv. Mater.*, 2005, pp. 66-70.
- [8] B. O'Regan e M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, Out. 1991, pp. 737-740.
- [9] D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, B. Maennig, J. Drechsel, A. Werner, e K. Leo, "Highly efficient p-i-n type organic photovoltaic devices," *Thin Solid Films*, vol. 451-452, Mar. 2004, pp. 29-32.
- [10] D. Mihailetschi, "Device physics of organic bulk heterojunction solar cells," 2005.
- [11] S. Sze e K.N. Kwok, *Physics of semiconductor devices*, Ng, Kwok Kwok, 1952, .
- [12] P.S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*.
- [13] H. Hoppe e N.S. Sariciftci, "Organic solar cells: An overview," *Journal of Materials Research*, vol. 19, 2004, pp. 1924-1945.
- [14] I.D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, Fev. 1994, pp. 1656-1666.
- [15] K. Petritsch, "Organic Solar Cell Architectures," PhD, Cambridge, 2000.
- [16] B. Gregg, "Excitonic Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, Mai. 2003, pp. 4688-4698.
- [17] C. Winder e N.S. Sariciftci, "Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, 2004, pp. 1077-1086.
- [18] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci, e P. Denk, "Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 80, Fev. 2002, pp. 1288-1290.
- [19] L.S. Hung, C.W. Tang, e M.G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode," *Applied Physics Letters*, vol. 70, Jan. 1997, pp. 152-154.
- [20] G.E. Jabbour, Y. Kawabe, S.E. Shaheen, J.F. Wang, M.M. Morrell, B. Kippelen, e N. Peyghambarian, "Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode," *Applied Physics Letters*, vol. 71, 1997, pp. 1762-1764.
- [21] J. Cremer, "Novel head-to-tail coupled oligo(3-hexylthiophene) derivatives for photovoltaic applications," Universität Ulm / Fakultät für Naturwissenschaften, 2005.
- [22] P. Schilinsky, C. Waldauf, e C.J. Brabec, "Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors," *Applied Physics Letters*, vol. 81, Nov. 2002, pp. 3885-3887.
- [23] T. Yohannes, F. Zhang, M. Svensson, J.C. Hummelen, M.R. Andersson, e O. Inganäs, "Polyfluorene copolymer based bulk heterojunction solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 449, Fev. 2004, pp. 152-157.
- [24] V. Dyakonov, "The polymer-fullerene interpenetrating network: one route to a solar cell approach," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, Abr. 2002, pp. 53-60.
- [25] E.A. Katz, D. Faiman, S.M. Tuladhar, J.M. Kroon, M.M. Wienk, T. Fromherz, F. Padinger, C.J. Brabec, e N.S. Sariciftci, "Temperature dependence for the photovoltaic device parameters of polymer-fullerene solar cells under operating conditions," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, Nov. 2001, pp. 5343-5350.

- [26] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, e J.C. Hummelen, "2.5% efficient organic plastic solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 78, Fev. 2001, pp. 841-843.
- [27] M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, J. Knol, J.C. Hummelen, P.A. van Hal, e R.A.J. Janssen, "Efficient methano[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells," *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, vol. 42, Jul. 2003, pp. 3371-5.
- [28] J. Liu, Y. Shi, e Y. Yang, "Solvation-Induced Morphology Effects on the Performance of Polymer-Based Photovoltaic Devices," *Advanced Functional Materials*, vol. 11, 2001, pp. 420-424.
- [29] J.J.M. Halls, A.C. Arias, J.D. MacKenzie, W. Wu, M. Inbasekaran, E.P. Woo, e R.H. Friend, "Photodiodes Based on Polyfluorene Composites: Influence of Morphology," *Advanced Materials*, vol. 12, 2000, pp. 498-502.
- [30] T. Martens, Z. Beelen, J. D'Haen, T. Munters, L. Goris, J. Manca, M. D'Olieslaeger, D. Vanderzande, L. De Schepper, e R. Andriessen, "Morphology of MDMO-PPV:PCBM bulk hetero-junction organic solar cells studied by AFM, KFM and TEM," 2003, pp. 40-47.
- [31] W. Geens, T. Aernouts, J. Poortmans, e G. Hadzioannou, "Organic co-evaporated films of a PPV-pentamer and C60: model systems for donor/acceptor polymer blends," *Thin Solid Films*, vol. 403-404, Fev. 2002, pp. 438-443.
- [32] N. Camaioni, G. Ridolfi, G. Casalbore-Miceli, G. Possamai, e M. Maggini, "The Effect of a Mild Thermal Treatment on the Performance of Poly(3-alkylthiophene)/Fullerene Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 14, 2002, pp. 1735-1738.
- [33] L.J.A. Koster, V.D. Mihailetschi, e P.W.M. Blom, "Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 88, Fev. 2006, pp. 093511-3.
- [34] "Photovoltaic devices, Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data."
- [35] N. Boden, R.C. Borner, R.J. Bushby, e J. Clements, "First Observation of a n-Doped Quasi-One-Dimensional Electronically-Conducting Discotic Liquid Crystal," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, Nov. 1994, pp. 10807-10808.
- [36] T. Aernouts, "Organic bulk heterojunction solar cells : from single cell towards fully flexible photovoltaic module," *Doctoral thesis*, Set. 2006.
- [37] P. Kumar, S.C. Jain, V. Kumar, S. Chand, e R.P. Tandon, "Current-voltage characteristics of bulk heterojunction solar cells," *2nd National Conference Mathematical Techniques: Emerging Paradigms for Electronics and IT Industries*, Set. 2008.
- [38] S. Jain, M. Willander, e V. Kumar, "Conducting Organic Materials and Devices," *Academic Press, San Diego*, 2007.
- [39] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, e J. Parisi, "Organic p-i- n solar cells," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 79, Jun. 2004, pp. 1-14.
- [40] M. Hiramoto, H. Fujiwara, e M. Yokoyama, "Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments," *Applied Physics Letters*, vol. 58, Mar. 1991, pp. 1062-1064.
- [41] D.E. Bornside, C.W. Macosko, e L.E. Scriven, "Spin coating: One-dimensional model," *Journal of Applied Physics*, vol. 66, Dez. 1989, pp. 5185-5193.
- [42] A. Kitamura, E. Hasegawa, e M. Yoshizawa, "Asymptotic analysis of the formation of thin liquid film in spin coating," *Fluid Dynamics Research*, vol. 30, Fev. 2002, pp. 107-125.
- [43] F. Louwet, D. Vanderzande, J. Gelan, e J. Mullens, "A New Synthetic Route to a Soluble High Molecular Weight Precursor for Poly(p-phenylenevinylene) derivatives," *Macromolecules*, vol. 28, Jul. 1995, pp. 1330-1331.
- [44] F. Wudl, "Fullerene materials," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, 2002, pp. 1959-1963.